KINETIK UND MECHANISMUS DER CYCLOADDITIONEN VON DIAZOALKANEN

Jochen Geittner

1974

Kinetik und Mechanismus der Cycloadditionen von Diazoalkanen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät Chemie/Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Jochen Geittner

aus

Bederkesa

1973

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 5. 1974

Satz u. Druck Steinbauer & Rau, 8 München 2

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Oktober 1967 bis Juli 1972 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer bin ich für die mir stets erwiesene Unterstützung und persönliche Förderung in großer Dankbarkeit verbunden.

Für die Aufnahme der Spektren und die Anfertigung der Analysen danke ich Frau R. Kopp und Herrn H. Huber sowie Frau M. Schwarz und Herrn H. Schulz.

Ferner gilt mein Dank auch den Kollegen im hiesigen Arbeitskreis für ihre mir stets entgegengebrachte, freundliche Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung und Problemstellung 1

A. Die 1.3-Dipolare Cycloaddition 1

B. Cycloadditionen der Diazoalkane 2

II. Allgemeines über Diazoalkane 4

A. Darstellung 4

B. Struktur der Diazoalkane 6

C. Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls 7

III. Cycloadditionen von Diazoalkanen an Alkene und Alkine 11

A. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 11

B. Cycloalkene 17

C. Butadiene und Styrole 26

D. $\alpha.\beta$-Ungesättigte Carbonylverbindungen und Nitrile 32

E. Acetylenderivate 40

F. Alkoxy-substituierte Dipolarophile 40

G. Enamine 42

IV. Eigenschaften von 1-Pyrazolinen 44

A. Ringinversion und NMR-Spektrum 44

B. Isomerisierung zu 2-Pyrazolinen 45

C. Substituenteneinflüsse auf die Thermolysegeschwindigkeit 46

V. Kinetik der Diazoalkan-Cycloadditionen 51

A. Die kinetische Methode 51

B. Mechanistische Alternativen und Kriterien 53

C. Lösungsmittelabhängigkeit der Additionsgeschwindigkeit 56

D. Aktivierungsparameter 59

E. Elektronischer Einfluß des Diazoalkan-Substituenten 60

F. Elektronischer Einfluß des Dipolarophil-Substituenten 63

1. Substituierte Styrole 64

2. Substituierte Butadiene 66

3. Konkurrenz der CC-Doppelbindungen bei Butadienen und Bildung von Bisaddukten 68

Seite

4. Die Gesamtskala der dipolarophilen Reaktivität 70

5. Reaktivitätsvergleich von Alkenen und Alkinen 75

6. Das Modell der Additivität von Substituentenbeiträgen 77

G. Sterische Substituenteneffekte im Dipolarophil 78

1. Abschätzung der sterischen Substituentenwirkung im Übergangszustand 79

2. Vergleich der Dipolarophilskalen bei Diazomethan- und Diphenyldiazomethan-Cycloadditionen 82

3. Sterische Substituenteneffekte bei Cycloadditionen an methylsubstituierte Acrylsäureester und an Fumarsäureester 83

H. Sterischer Einfluß der Dipol-Substituenten 89

VI. MO-Störungstheoretische Interpretation von Substituenteneffekten bei Diazoalkan-Cycloadditionen 95

A. Reaktivitätsphänomene 95

1. Allgemeines 95

2. HO_D-kontrollierte Cycloadditionen der Diazoalkane 98

3. LU_D-kontrollierte Cycloadditionen der Diazoalkane 104

B. Orientierungsphänomene 108

1. Übersicht über Diazoalkan-Cycloadditionen an Alkene und Alkine 110

2. Das Problem der π_x- und π_y-Addition an Acetylene 116

C. Bemerkungen zur MO-störungstheoretischen Interpretation von Reaktivitäts- und Orientierungsphänomenen 120

VII. Cycloadditionen des Ozons 122

EXPERIMENTELLER TEIL

VIII. Präparative Methodik, Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien 125

A. Diazoalkane 125

B. Dipolarophile 132

C. Reinigung der Lösungsmittel 134

D. Dünnschichtchromatographie 136

Seite

IX. Additionen des Diphenyldiazomethans 136

A. Tetracyanäthylen 136

B. Fumarsäuredinitril 137

C. 2-Methoxy-butadien 138

X. Additionen der kernsubstituierten Phenyldiazomethane 139

A. Norbornen 139

B. Acrylsäure-äthylester 141

XI. Additionen des Diazomethans 143

A. trans-Stilben 143

B. Norbornen 143

XII. Kinetik und Mechanismus 143

A. Kinetische Methode 143

1. Arbeitsweise bei großen RG-Konstanten 144

2. Arbeitsweise bei kleinen RG-Konstanten 151

3. Titrationsmethode 157

4. Arbeitsweise bei der Umsetzung von Diazomethan mit Enaminen 158

5. Arbeitsweise bei der Umsetzung von Diazomethan mit Äthylen 159

B. Auswertung der kinetischen Messungen 161

1. Bestimmung der RG-Konstanten 161

2. Bestimmung der Aktivierungsparameter 169

C. Fehlergrenzen und Reproduzierbarkeit der kinetischen Ergebnisse . 169

D. Ergänzungen 172

Zusammenfassung 173

Literaturverzeichnis 177

I. Einleitung und Problemstellung

A. Die 1.3-Dipolare Cycloaddition

Einen wichtigen Syntheseweg für Ringverbindungen bieten Cycloadditionen (Lit. 1). 5-gliedrige Heterocyclen sind durch die 1.3-Dipolare Cycloaddition zugänglich, die der Ringgrößen-Klassifizierung 3 + 2 ⟶ 5 und dem elektronischen Typ $\left[{}_{\pi}4_s + {}_{\pi}2_s \right]$ entspricht. Ein 1.3-Dipol a-b-c mit Elektronensextett am Zentrum a und freiem Elektronenpaar an b addiert sich an ein Mehrfachbindungssystem d = e, wobei unter Löschung der Formalladungen ein Fünfring entsteht.

Die Klasse der "intern oktettstabilisierten 1.3-Dipole mit Doppelbindung" ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Sextettformel eine Doppelbindung zwischen a und b besteht (Lit. 2). Diese 1.3-Dipole, die in den Oktett-Grenzformeln die Propargyl-Allenyl-Anion-Mesomerie zeigen, gliedern sich in zwei Unterklassen, die Nitrilium-betaine und die Diazonium-betaine.

Nitrilium-betaine:

$\overset{\oplus}{-C}=\underline{N}-\overset{\ominus}{\underline{C}}\!<\;\longleftrightarrow\;-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{C}}\!<$ Nitrilylide

$\overset{\oplus}{-C}=\underline{N}-\overset{\ominus}{\underline{N}}-\;\longleftrightarrow\;-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{N}}-$ Nitrilimine

$\overset{\oplus}{-C}=\underline{N}-\overset{\ominus}{\underline{O}}|\;\longleftrightarrow\;-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{O}}|$ Nitriloxyde

Diazonium-betaine:

$\overset{\oplus}{\underline{N}}=\underline{N}-\overset{\ominus}{\underline{C}}\!<\;\longleftrightarrow\;N\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{C}}\!<$ Diazoalkane

$\overset{\oplus}{\underline{N}}=\underline{N}-\overset{\ominus}{\underline{N}}-\;\longleftrightarrow\;N\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{N}}-$ Azide

$\overset{\oplus}{\underline{N}}=\underline{N}-\overset{\ominus}{\underline{O}}|\;\longleftrightarrow\;N\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\underline{O}}|$ Distickstoffoxyd

Eine zweite Klasse bieten die 1.3-Dipole "ohne Doppelbindung" (Lit. 2). Die Sextettformeln besitzen hier keine Doppelbindung zwischen a und b; die Oktettformeln weisen die Mesomerie des Allyl-Anions auf.

B. Cycloadditionen der Diazoalkane

Cycloadditionen der Diazoalkane sind seit über 80 Jahren bekannt. Der Anstieg an Teilübersichten (Lit. 3-9) in den letzten 10 Jahren dokumentiert das steigende Interesse, das Diazoalkane auf synthetischem und mechanistischem Gebiet beanspruchten.

Viele Diazoalkan-Cycloadditionen wurden zu einer Zeit studiert, in der Nachweis- und Trennungsmethoden weniger entwickelt waren als heute; Ausbeuten und Produktverhältnisse wurden in vielen Fällen nicht quantitativ erfaßt. Einige dieser Cycloadditionen wurden in den letzten Jahren in unveröffentlichten Arbeiten (Lit. 10-12) des Münchner Laboratoriums erneut untersucht; weitere Versuche galten der Herstellung neuer Cycloaddukte. Eine Übersicht über eigene präparative Versuche und einen Teil dieser neueren Arbeiten wird im ersten Teil dieser Dissertation gebracht.
Bereits 1961 waren Grundzüge des Mechanismus der Diphenyldiazomethan-Cycloadditionen geklärt. Während über den Einfluß der Dipolarophil-Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit bereits viel Material existierte (Lit. 13), war nur wenig bekannt über den Einfluß, den Substituenten im 1.3-Dipol ausüben. In einer kinetischen Studie (erwähnt in Lit. 14) wurde der Einfluß des Diazomethan-Substituenten auf die Geschwindigkeit der Addition an ein Derivat des Norbornens untersucht. Die Abstufung der Reaktivität in der Folge

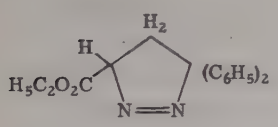
> Diazomethan > Diphenyldiazomethan > Diazofluoren > Diazoessigsäureester > Diazoacetophenon > p-Nitro-diazoacetophenon > Diazobenzoylaceton

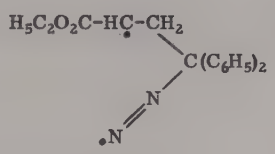
spiegelt die steigende Resonanzstabilisierung des Diazomethan-Grundzustandes wider und spricht gegen einen zweistufig-polaren Mechanismus mit nucleophilem Angriff des Dipolarophils auf den terminalen Diazostickstoff.

Einer großen Zahl von kinetischen Versuchen mit Diphenyldiazomethan steht eine geringe mit Diazomethan gegenüber. Zu Beginn dieser Arbeit waren nur die Additionskonstanten der Diazomethan-Additionen an einige Derivate des Acrylsäureesters bekannt (Lit. 15, 16); erst kürzlich wurden auch die Cycloadditionen an kernsubstituierte Styrole (Lit. 17) und kernsubstituierte Phenylacetylene (Lit. 18) untersucht. Die kinetische Untersuchung der Diazomethan-Additionen an 27 verschiedene Dipolarophile soll nun einen Überblick über die Gesamtskala der dipolarophilen Reaktivität gewähren. Ein Vergleich der dipolarophilen Reaktivitätsabstufung bei Cycloadditionen des Diazomethans

und des Diphenyldiazomethans soll Hinweise auf die Wirksamkeit sterischer Substituenteneffekte geben.

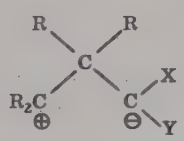
Trotz der zahlreichen Argumente (Lit. 19) für den Mehrzentrencharakter der 1.3-Dipolaren Cycloaddition wurde jüngst von Firestone ein zweistufig-redikalischer Mechanismus vorgeschlagen (Lit. 20-22). Huisgen (Lit. 23) widerlegte diese Alternative u.a. durch folgende Argumente: a. Die Orientierung bei der Diphenyldiazomethan-Cycloaddition an Acrylsäureester entspricht nicht derjenigen, die mit der besten Radikalstabilisierung verbunden ist; b. Der Energiebedarf der Diradikalbildung übersteigt die Aktivierungsenergie der Cycloaddition bei weitem;





c. Das vorstehende Diradikal sollte leicht Stickstoff abspalten; d. Die Diradikal-Hypothese wird nicht der beobachteten Retention der Dipolarophil- und 1.3-Dipol-Konfiguration gerecht; e. Wasserstoff-Abstraktion, wie sie bei Radikalreaktionen häufig zu beobachten ist, wurde bei 1.3-Dipolaren Cycloadditionen nicht beobachtet. f. Die Aktivitätsabstufung der Dipolarophile entspricht nicht dem radikalstabilisierenden Effekt der konjugierten Substituenten im Dipolarophil. So finden radikalische [2+2]-Cycloadditionen an Isopren bevorzugt an dessen methylsubstituierter 1.2-Doppelbindung statt; Diphenyldiazomethan addiert sich bevorzugt an die 3.4-Doppelbindung und zeigt damit eine andere Selektivität, als sie für eine radikalische Addition vorherzusehen war.

Polansky und Mitarbeiter (Lit. 24, 25) forderten 1968 für Diazoalkan-Additionen an stark polare Olefine des Typs $R_2C=CXY$ (X,Y = elektronenanziehende Substituenten) einen zweistufigen Verlauf über eine zwitterionische Zwischenstufe,



revidierten ihre Auffassung aber später (Lit. 28). Auch für die Cycloadditionen des Diazomethans an Arylacetylene mit elektronenanziehendem Kernsubstituenten

(R = Cl, Br, NO_2) wurde jüngst ein Zwitterion-Mechanismus vorgeschlagen (Lit. 18). In der Tat wurde ein zweistufig-polarer Mechanismus der Diazoalkan-Cycloadditionen an stark elektronenverarmte Dipolarophile (z.B. Tetracyanäthylen) oder sehr elektronenreiche Dipolarophile (z.B. Enamine) bisher nicht widerlegt. Übersichten über präparative Versuche mit diesen beiden Dipolarophil-Klassen fehlen, und es ist erstaunlich, wie wenig Notiz Arbeiten verschiedener Arbeitskreise (z.B. Lit. 26, 27 und Lit. 24) voneinander nehmen. Hier sollen Cycloadditionen an stark polarisierte Dipolarophile zusammenfassend gesichtet werden; kinetische Untersuchungen mit Tetracyanäthylen und Enaminen sollten Hinweise auf den Mechanismus geben.

Der Einfluß elektronischer Substituenteneffekte auf die Geschwindigkeit 1.3-Dipolarer Cycloadditionen fand jüngst in einem PMO-theoretischen Modell von Sustmann (Lit. 30, 31) eine befriedigende, semiquantitative Erklärung. Auf dieser Grundlage befaßten sich Houk (Lit. 32, 33) und Bastide (Lit. 231, 232) mit den Orientierungsphänomenen bei Cycloadditionen des Diazomethans. Mit CNDO/2 berechnete Orbitalenergien und Atomorbital-Koeffizienten ergaben bei störungstheoretischer Behandlung gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden. Die folgende Studie erweitert die MO-Interpretation auf die neuen kinetischen Daten. Bei den Orientierungen gilt das Augenmerk solchen Cycloadditionen, bei denen sich das Diazoalkan nicht in der "normalen" Richtung an den Dipolarophil addiert.

Während elektronische Substituenteneinflüsse in allgemeinen Regeln bereits gut zu deuten sind, ist die nicht minder bedeutungsvolle Frage nach der Wirksamkeit sterischer Substituenteneffekte noch nicht befriedigend gelöst.

II. Allgemeines über Diazoalkane

A. Darstellung

Die meisten der verwendeten Diazoalkane waren bekannt (Übersicht: Lit. 8). Erstmals hergestellt wurden p-Cyan-, m-Methyl- und p-Dimethylamino-phenyldiazomethan. p-Nitro-phenyldiazomethan, p-Nitro-diphenyldiazomethan und Bis-(p-dimethylamino-phenyl)-diazomethan wurden nur kursorisch als Rohprodukte erwähnt (Lit. 35, 36). Die sechs genannten Diazoalkane sind in Tab. 1 mit Stern gekennzeichnet.

Tabelle 1 Physikalische Daten und Reinheit der verwendeten Diazoalkane

Diazoalkan $RR'CN_2$ R =	R' =	Schmp.[a] bzw. Gehalt an $RR'CN_2$	Lit.-Schmp. [Lit.]	IR^{DMF} $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	UV^{DMF} λ [nm], (ε)
A. Diazomethan		≧97%		2074	420(7.9) 418(6.9)[b]
B. Diaryl-diazomethane					
p-NO_2-C_6H_4	p-NO_2-C_6H_4	141-143°	143-144° (278)	2049[c] 1341[c] 1328[c]	405(18400)
*p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	83-84.5°	70-78° (36)	2041[d] 1517[d] 1332[d]	404(14900)
p-Cl-C_6H_4	p-Cl-C_6H_4	103°(Zers.)	107° (98)	-	520(124)
p-Cl-C_6H_4	C_6H_5	31.5-32.5°	26-27° (278)	2038	523(109)
C_6H_5	C_6H_5	30.5-31.5°	29-32° (37)	2037[e]	525(94) 520(84)[d] 287(16600)[d]
p-CH_3O-C_6H_4	C_6H_5	53-54°	56° (282)	-	536(104)
p-CH_3O-C_6H_4	p-CH_3O-C_6H_4	105-106°(Zers.)	103-104° (280)	-	550(108)
*p-Me_2N-C_6H_4	p-Me_2N-C_6H_4	-	-	2023[d]	566(220)[d]
C. Aryl-diazomethane					
*p-NO_2-C_6H_4	H	63-69°	-	2062[c] 1331[c]	370(21800)[c]
*p-NC-C_6H_4	H	55.5-57.5°	-	2060 2216	459(47)
m-Cl-C_6H_4	H	89%			477(27)
p-Cl-C_6H_4	H	86%			484(30)
C_6H_5	H	82%			488(24)
* m-CH_3-C_6H_4	H	79%			490(25)
p-CH_3-C_6H_4	H	73%			488(27)
p-CH_3O-C_6H_4	H	65%			507(29)
* p-NMe_2-C_6H_4	H	-			523(36)

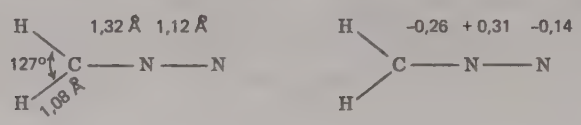
a) Diazoalkangehalt: 96%-99%; b) in Äther; c) in Benzol; d) in Cyclohexan; e) in Tetrachlorkohlenstoff

Substituierte Diphenyldiazomethane wurden durch Oxidation der Benzophenonhydrazone mit gelbem Quecksilberoxid nach Miller (Lit. 37) hergestellt, wobei die Katalyse durch Base wichtig ist. Verwendete man hochgereinigte Benzophenonhydrazone, so konnte das Diazoalkan ohne weitere Reinigung für den kinetischen Versuch verwendet werden.

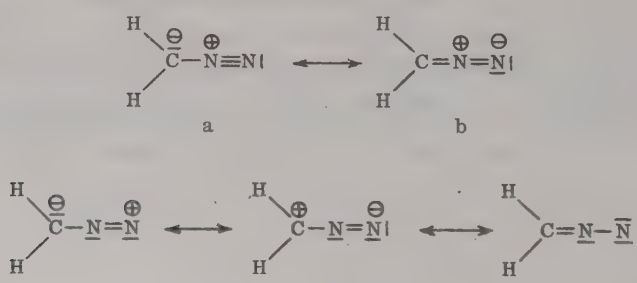
Von den kernsubstituierten Phenyldiazomethanen wurden die p-Nitro-, p-Cyan-, p-Methoxy- und p-Dimethylamino-Verbindung durch Oxidation der Benzaldehyd-hydrazone mit Quecksilberoxid hergestellt. Benzaldehyd-hydrazone mit elektronenabgebenden Kernsubstituenten (Methoxy, p-Dimethylamino) sind instabil und gehen bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit schnell Oxidations- bzw. Hydrolysereaktionen ein (Lit. 34). p-Dimethylamino-benzaldehyd-hydrazon, dessen Synthese früher (Lit. 34) nicht gelang, wurde unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit bei 0^0 kristallin in etwa 80 % Ausbeute hergestellt.
m-Chlor-, p-Chlor-, p-Methyl-, p-Methoxy-phenyldiazomethan und Phenyldiazomethan bereitete man durch Umsetzung der Benzaldehyd-tosylhydrazone mit Natriummethylat (Lit. 38).

B. Struktur der Diazoalkane

Diazomethan (1) besitzt eine lineare Struktur mit sp^2-konfiguriertem Kohlenstoff (Lit. 9).



Die von Cox, Thomas und Sheridan (Lit. 39) bestimmten Strukturdaten, das geringe Dipolmoment (1.4 D, Lit. 39) sowie die relativ gleichmäßige Ladungsverteilung (Lit. 32, 40, 41) unterstützen die Formulierung als Resonanzhybrid.



1

Die Veränderung der NN-Bindungsordnung durch Substituenten gibt sich im IR-Spektrum der Diazoalkane (Tab. 1) in der charakteristischen Frequenz bei 2000-2100 cm^{-1} zu erkennen (vgl. Lit. 35). Das Absorptionsspektrum im Sichtbaren zeigt, daß elektronenabgebende Substituenten am Diazoalkan-Kohlenstoff die Anregungsenergie des $\pi_x - \pi_y^*$-Überganges (Lit. 42) im Bereich oberhalb 400 nm vermindern (Tab. 1).
Diazoalkane werden durch Thermolyse, Photolyse, Protonen- oder Metallsalz-Katalyse zersetzt. Diese Reaktionen müssen weitgehend ausgeschaltet werden, wenn man befriedigende kinetische oder präparative Resultate bei Cycloadditionen erzielen will. Eine Erhöhung der Haltbarkeit läßt sich nicht durch Zusatz von Basespuren erzielen; Basezusätze katalysieren die Zersetzung zu Azinen (Lit. 43).

$$R_2\overset{\ominus}{C}-N=\overset{\oplus}{N} + B^{\ominus} \longrightarrow R_2\overset{\ominus}{C}-N=N-B$$

$$R_2\overset{\ominus}{C}-N=\overset{\oplus}{N} + R_2\overset{\ominus}{C}-N=N-B \longrightarrow R_2\overset{\ominus}{C}-N=N-CR_2-N=N-B \xrightarrow[-B^{\ominus}]{-N_2} R_2C=N-N=CR_2$$

C. Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls

Die Auswertung der in Kapitel V diskutierten, kinetischen Versuche erfordert die Kenntnis der Thermolyse-Konstanten der verwendeten Diazoalkane. Bethell et al. (Lit. 44) und andere Arbeitskreise (Lit. 45-47) fanden, daß der thermische Zerfall des Diphenyldiazomethans erster Ordnung an Diazoalkan ist. Bethell wies als Zwischenstufe des Zerfalls Singulett-Diphenylcarben nach (Lit. 44). Als Produkte wurden Benzophenonazin neben wenig Tetraphenyläthan isoliert (Lit. 44).
Im folgenden Reaktionsschema ist k_1 wahrscheinlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt; die meßbare Zerfallskonstante $k_{obs.}$ ist eine Bruttokonstante über k_1 bis k_3.

$$Ph_2CN_2 \xrightarrow{k_1} Ph_2C \rightleftarrows + N_2 \xrightarrow{Ph_2CN_2} \begin{cases} \xrightarrow{k_2} Ph_2C=N-N=CPh_2 \text{ (viel)} \\ \xrightarrow{k_3} Ph_2CHCHPh_2 \text{ (wenig)} + \text{Nebenprodukte (wenig)} \end{cases}$$

Eigene Messungen (Abb. 1) lehren, daß der thermische Zerfall des Diphenyldiazomethans in Dimethylformamid (DMF) bei 40^0 bis 65% Umsatz dem Gesetz der 1. Ordnung folgt.

Nach Setser und Rabinovich (Lit. 48) sowie Shantarovich (Lit. 48) folgt die Thermolyse des Diazomethans in der Gasphase bei 500^0 der 1. Ordnung. Die Thermolyse in DMF bei 25^0 (Abb. 1) lieferte dasselbe Resultat, bis 56 % Umsatz.

Die Zerfallskinetik des Phenyldiazomethans zeigt eine Komponente 2. Ordnung (Lit. 50). Zusätzlich zu den oben beschriebenen Reaktionen läuft hier eine weitere ab, bei der das Azin direkt durch die bimolekulare Reaktion von 2 Molekülen der Diazoverbindung gebildet wird:

$$2\ Ph\text{-}CHN_2 \longrightarrow Ph\text{-}CH{=}N\text{-}N{=}CH\text{-}Ph + N_2$$

Bei steigender Anfangskonzentration c_o an Phenyldiazomethan nähert sich der Geschwindigkeitsablauf allmählich der 2. Ordnung (Lit. 50); neben Benzalazin entsteht wenig Stilben (Lit. 50). Für den Zerfall in DMF wurde festgestellt, daß sich bei Auswertung nach 1. Ordnung nur bis etwa 40 % Umsatz eine lineare Beziehung zwischen log (c_o/c_t) und t ergab (Abb. 1). Bei höheren Umsätzen nahm die Zerfallsgeschwindigkeit schneller ab, als es der 1. Ordnung entsprach. Auch der Zerfall der kernsubstituierten Phenyldiazomethane (c_o = 0.07-0.08 M) wies eine Komponente 2. Ordnung auf.

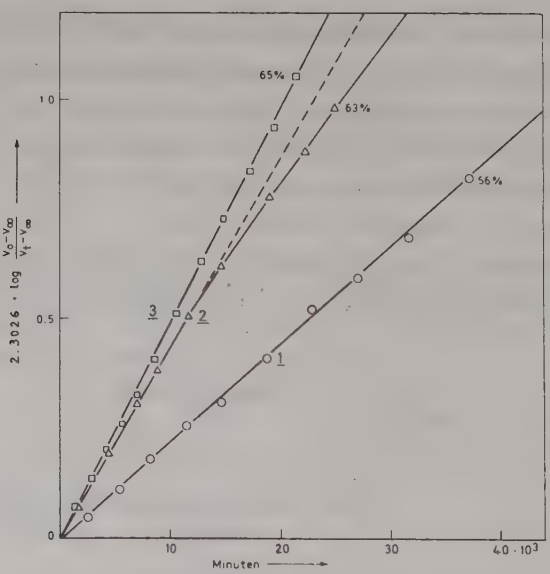


Abb. 1 Volumetrische Messungen der Thermolyse von Diazomethan (1; c_o = 0.134 M) und Phenyldiazomethan (2; c_o = 0.0685 M) bei 25^0 sowie von Diphenyldiazomethan (3; c_o = 0.132 M) bei 40^0 in DMF; Auswertung nach 1. Ordnung

Tab. 2 zeigt den Einfluß des Diazoalkan-Substituenten auf die Thermolysegeschwindigkeit. Die bei den kinetischen Messungen der Cycloaddition erzielte Genauigkeit richtete sich nach dem Prozentsatz mit dem der Diazoalkan-Zerfall an der Gesamtreaktion beteiligt war (Fehlergrenzen siehe S. 171).

Tabelle 2 Substituenteneinflüsse auf die Thermolyse von Diazoalkanen in DMF bei 25°

$R-C_6H_4$ ⟩ CNN, $R'-C_6H_4$		$k_{obs.} \cdot 10^7$	$R-C_6H_4-CHNN$	$k_{obs.} \cdot 10^7$	R ⟩ CNN, R'		$k_{obs.} \cdot 10^7$
R =	R' =	$[s^{-1}]$	R =	$[s^{-1}]$	R =	R' =	$[s^{-1}]$
p-NO_2	p-NO_2	0.34			$CO_2C_2H_5$	H	< 0.02
p-NO_2	H	1.9	p-NO_2	0.36[a]	C_6H_5	C_6H_5	1.1
			p-NC	1.4	H	H	3.6
p-Cl	p-Cl	1.6			C_6H_5	H	7.1
			m-Cl	5.6			
p-Cl	H	1.3	p-Cl	6.0			
H	H	1.1	H	7.1			
			m-CH_3	6.5			
			p-CH_3	11			
p-CH_3O	H	5.2	p-CH_3O	27			
p-CH_3O	p-CH_3O	9.2					
			p-Me_2N	40			
p-Me_2N	p-Me_2N	19[b]					

a) in Benzol; b) in Cyclohexan

Während die Einführung von Phenyl in das Diazomethan die Thermolysegeschwindigkeit nur wenig verändert, erhöht die Carbonestergruppe die Diazomethan-Stabilität stark. Eine 0.13 M Lösung von Diazoessigsäureester in DMF zeigte nach 2 Wochen bei 40° keine meßbare Zersetzung. Elektronenanziehende Kernsubstituenten am Phenyldiazomethan wirken stabilisierend, elektronenabgebende destabilisierend. Beim Übergang vom p-Nitro- zum p-Dimethylamino-phenyldiazomethan steigt die Zerfallskonstante um den Faktor 110! Vergleicht man $k_{obs.}$-Werte in der Reihe Diazomethan, Aryldiazomethan, Diaryldiazomethan, so erkennt man, daß der Einfluß des zweiten Arylrests nicht der Additivität gehorcht. Die Stabilität der Diaryldiazomethane ist stets höher als diejenige entsprechender Monoaryldiazomethane. Die ebenso verbreitete wie irrige Ansicht (z.B. geäußert in Lit. 9), daß Diazomethan weniger stabil sei als seine Aryl-Abkömmlinge, gründet sich auf Beobachtungen bei präparativen Arbeiten, bei denen nicht auf peinlichen Ausschluß von Licht und Zerfallskatalysatoren geachtet wurde.

Diazomethan reagiert schneller mit Protonen als Aryldiazomethane. Die Quantenausbeute bei der Photolyse niederer Diazoalkane liegt bei 1, während für konjugierte Diazoalkane niedrigere Werte beobachtet wurden (Lit. 9).

Nach Tab. 3 ist die Thermolysegeschwindigkeit des Phenyl- und Diphenyldiazomethans fast unabhängig von der Polarität des Solvens; als Maß für die Polarität werden die von Dimroth und Reichardt (Lit. 51) gemessenen Solvatochromie-Parameter E_T angegeben. Die $k_{obs.}$-Werte in Benzol und Acetonitril unterscheiden sich beim Phenyldiazomethan um den Faktor 1.3 und beim Diphenyldiazomethan um 1.1.

Tabelle 3 Lösungsmittelabhängigkeit der Thermolyse-Konstanten von Phenyldiazomethan (2) und Diphenyldiazomethan (3)

Lösungsmittel	E_T	2, 25^0 $k_{obs.} \cdot 10^7$ [s^{-1}]	3, 85^0 $k_{obs.} \cdot 10^4$ [s^{-1}]
Cyclohexan	31.2	4.4	
Tetrachlorkohlenstoff	32.5	15	
Toluol	33.9	-	0.90[a]
Benzol	34.5	5.6	1.60[a]
1.4-Dioxan	36.0	5.0	
Essigsäureäthylester	38.1	5.2	
Pyridin	40.2	6.6	
Benzonitril	42.0	8.6	
Dimethylformamid	43.8	7.1	0.6 [b]
Acetonitril	46.0	7.2	1.73[a]
n-Butanol	50.2	22	
N-Methyl-formamid	54.1	6.0	
Methanol	55.5	36	

a) Lit. 44; b) extrapoliert aus den k_2-Werten bei 25^0 und 40^0 (Tab. 40)

Beim Übergang zu hydroxylischen Lösungsmitteln (Butanol, Methanol) zeigt die Thermolyse-Konstante einen sprunghaften Anstieg. Phenyldiazomethan zerfällt in Methanol 6mal rascher als in N-Methylformamid, obwohl die Polarität der beiden Solvenzien etwa gleich ist. Eine Wasserstoffbrückenbildung zum Diazoalkan-Kohlenstoff eröffnet vermutlich einen anderen Zerfallsweg in Alkoholen.

III. Cycloadditionen von Diazoalkanen an Alkene und Alkine

Kinetische Messungen sind nur von Wert, wenn die Reaktionen eindeutig und die Produkte bekannt sind. Es bedarf daher einer Übersicht über die Cycloaddukte des Diazomethans (1), des Phenyldiazomethans (2) und des Diphenyldiazomethans (3). Die Abhängigkeit des Addukttyps und der Adduktstabilität von der Substitution des Diazoalkans und des Dipolarophils wird in Kapitel IV diskutiert.
Eine zweckmäßige Adduktnumerierung soll den Addukttyp erkennen lassen. Diazomethan und monosubstituierte Diazomethane ergeben Cycloaddukte des Typs a, c, e, Diaryldiazomethane Cycloaddukte des Typs b, d, f. Dabei besitzen 1-Pyrazoline die Indices a, b, 2-Pyrazoline die Indices c, d und Cyclopropane die Indices e, f. Ein Wechsel im Cycloaddukt-Typ innerhalb einer Produktreihe spiegelt sich dann im Index wider.
Den Abschluß eines jeden der folgenden Abschnitte bildet die Beschreibung eigener präparativer Ergebnisse.

A. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

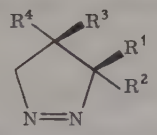
Bei der Umsetzung von Äthylen mit 1 isolierte Azzarello (Lit. 52) nur 9 % 1-Pyrazolin. Meschtscherjakow und Dolgi (Lit. 53) berichteten, daß 1-Hexen, 2.3-Dimethyl-1-buten und Tetramethyläthylen nicht mit 1 reagieren. Mousseron und Manon (Lit. 54) isolierten bei der Addition von 1 an Cyclohexen 3-4 % einer Substanz, die sie als Pyrazolin ansprachen. Staudinger et al. (Lit. 55) fanden, daß Cyclohexen, Isopren und 1.1-Diphenyläthylen nicht mit 3 reagieren. Nach Oliveri-Mandala (Lit. 56) reagiert 9-Diazofluoren nicht mit Styrol.
Diese Resultate führten zu der Ansicht (Lit. 4, 13), daß gewöhnliche Olefine ziemlich resistent gegen Diazoalkane sind, und daß arylkonjugierte Äthylene nur geringe dipolarophile Aktivität entfalten. Neuere Ergebnisse (Tab. 4) zeigen, daß 1 häufig mit guter Ausbeute Cycloadditionen eingeht und auch das sterisch anspruchsvollere 3 noch mit guten Erfolgen addiert werden kann. Beispiele bieten die Reaktionen von 1 mit Äthylen (Ausb. 95 %) und trans-Stilben (Ausb. 99 %). Diazoessigsäureester, dessen dipolare Aktivität gegenüber Alkenen wesentlich geringer ist als die von 1, wurde mit 1-Hepten erfolgreich umgesetzt. 3 addiert sich bei 80^0 sogar noch an Tetraphenyläthylen, dessen Doppelbindung durch vier voluminöse Substituenten blockiert wird; dieses Ergebnis besitzt Bedeutung im Rahmen eines späteren Kapitels, das die sterischen Substituenteneffekte behandelt.

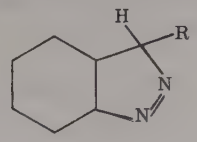
Tabelle 4 Cycloadditionen von Diazoalkanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Olefin	Addukt Nr.	Ausbeute roh/rein	Schmp. bzw. (Sdp./Torr)	Lit.
A. Diazomethan:				
Äthylen	4a	95%/---	(61°/80)	57
1-Hexen	5a	50%/---	(77.5°/11)	58
Allen	6a	100%/---	(48-51°/33)	59
Allen	6a	--- /---	(48°/33)	60
Cyclohexen	7a?	--- /3-4%	165-166°	54
Cyclohexen	7a?	< 1%/---	Öl	61
Butadien	8a	--- /58%	(53-54°/11)	11
Butadien	8a	--- /80%	(72-75°/40)	62
2.3-Dimethyl-butadien	9a	--- /35%	(66-67°/10)	62
Vinylacetylen	10a?	--- /---	(54-55°/5)	63
Styrol	11a	75%/---	(74-75°/0.001)	11
trans-Stilben	12a	99%/71%	80.5-81°	S. 14
1.1-Diphenyläthylen	13a?	--- /---	64.5-65.5°	64
9-Methylen-fluoren	14e	80%/---	73-73.5	65
B. Diazoäthan				
Cyclohexen	15a, 16c	5.8%/---	2.2%: (108-109°) +3.6%: (90-101°/20)	61
C. Diphenyldiazomethan:				
1-Hexen	17b	50%/37%	59-60.5°	58
Butadien	18b	88%/75%	(93-95°/0.001)	11
Isopren	19f+20f	76%/---	(100-102°/0.001)	11
Vinylacetylen	21f, 22f	100%/---	2%: 148-149° +98%: 68-70°	66
Styrol	23f	---/74%	47-48°	10
Tetraphenyläthylen	24b	---/27%	123-131°	67

D. Diazoessigsäure-äthylester:

1-Hepten	25c ?	~70 %/39 %	(120-130°/0.002)	10





4a: R^1-R^4 = H

5a: R^1 = n-C_4H_9; R^2-R^4 = H

6a: R^1 = R^2 = H; R^3, R^4 = =CH_2

8a: R^1 = CH=CH_2; R^2-R^4 = H

10a: R^1 = C≡CH; R^2-R^4 =H

9a: R^1 = C(CH_3)=CH_2; R^2 =CH_3; R^3 = R^4 = H

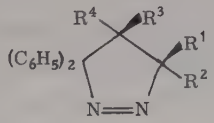
11a: R^1 = C_6H_5; R^2-R^4 = H

12a: R^1 = R^4 = C_6H_5; R^2 = R^3 = H

13a: R^1 = R^2 = C_6H_5; R^3 = R^4 = H

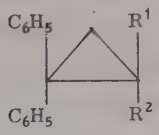
7a: R = H

15a: R = CH_3



17b: R^1 = n-C_4H_9; R^2-R^4 = H

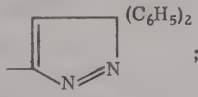
24b: R^1-R^4 = C_6H_5



18f: R^1 = CH=CH_2; R^2 = H

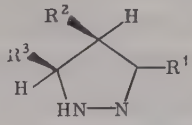
19f: R^1 = C(CH_3)=CH_2; R^2 = H

20f: R^1 = CH=CH_2; R^2 = CH_3

21f: R^1 =  ; R^2 = H

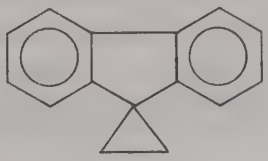
22f: R^1 = C≡CH; R^2 =H

23f: R^1 = C_6H_5; R^2 =H



16c: R^1 = CH_3; R^2, R^3 = -$(CH_2)_4$-

25c: R^1 =$CO_2C_2H_5$; R^2 = H; R^3 = n-C_5H_{11}



14e

Die Diazoalkan-Addition an ungesättigte Kohlenwasserstoffe bietet somit einen bequemen Zugang zu Pyrazolinen mit Alkyl-, Vinyl- und Arylsubstituenten, gelegentlich sogar zu hochsubstituierten.
Dialkyläthylene sind allerdings weit weniger reaktiv und werden nur von den reaktiveren Diazoverbindungen angelagert.

Die Struktur der Cycloaddukte erscheint durch Infrarot-, Ultraviolett- und Kernresonanzspektren ausreichend gesichert. Lediglich bei den mit Fragezeichen gekennzeichneten Pyrazolinen 7a, 10a und 13a fehlen hinreichende Beweise; eine Überprüfung ist wünschenswert.

Diazomethan + trans-Stilben

Bei der 7wöchigen Einwirkung von überschüssigem 1 auf trans-Stilben in Äther bei 25^0 entstand in 99% Rohausbeute das Pyrazolin 12a. Das IR-Spektrum zeigt bei 1539 cm^{-1} die charakteristische NN-Valenzschwingung der 1-Pyrazoline. Dem NMR-Spektrum ist zu entnehmen, daß das Rohprodukt weniger als 4% Verunreinigungen enthält.

Die Pyrazolinprotonen von 12a erscheinen als ABCX-System, das durch mehrfache Teilspektrenanalyse nach Diehl (Lit. 68) aufgeschlüsselt wurde. Computerberechnungen nach dem Programm LAME (Lit. 69) bestätigten die nach dieser Analyse gewonnenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Abb. 2). Die hohe Symmetrie in den Unterbereichen wies auf die Übereinstimmung einer oder mehrerer Kopplungskonstanten. Wegen der Nachbarschaft von NN-Doppelbindung und Phenyl erscheint H_A als Proton bei tiefstem Feld (Doppeltriplett bei τ 4.46). Die Triplettaufspaltung von 2.3 Hz ist der Long-range-Kopplung mit H_B und H_C zuzuschreiben. $J_{A,B} = J_{A,C} = 2.3$ Hz läßt sich auch aus den Signalen von H_B und H_C entnehmen. H_X (τ 6.89) zeigt statt der erwarteten 8 Signale nur deren 6. Die Aufschlüsselung ergibt entweder ein Doppelquadruplett (Signale 1,2,3,5 x Signale 2,4,5,6) oder ein Doppeltriplett (Signale 1,2,4 x Signale 3,5,6). Beide Deutungen ergeben identische Resultate: $J_{C,X} = J_{A,X} = 6.9$ Hz. H_C erscheint wegen der weniger entschirmenden Wirkung des cis-vic. Phenyls (Lit. 70) bei höherem Feld als H_B. Bemerkenswert ist der ähnliche Betrag von $J_{B,X}$ und $J_{C,X}$.

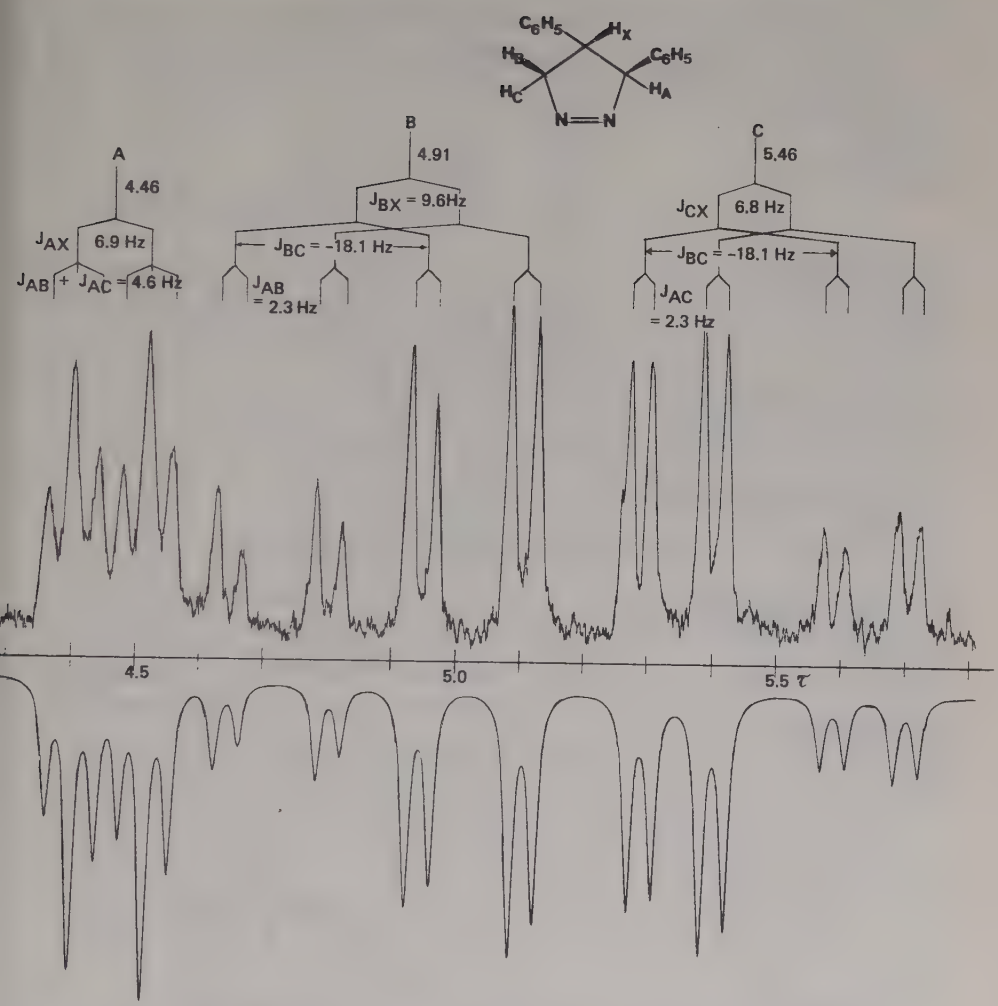
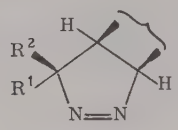
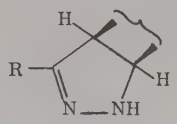


Abb. 2 ^{1}H-NMR-Spektrum des 3.4-Diphenyl-1-pyrazolins (12a) bei 60 MHz in $CDCl_3$ mit Tetramethylsilan als internem Standard; experimentelles und berechnetes Spektrum der Ringprotonen

Tabelle 5 Cycloaddukte von Diazoalkanen an Cyclohexen, Cyclopenten und Norbornen

Cycloalken	Addukt Nr.	Ausbeute roh/rein	Schmp. bzw. (Sdp./Torr)	Lit.
A. Diazomethan:				
Cyclohexen	7a?	<1%/---	Öl	61
Cyclopenten	26a	--- /31%	(73.5°/14)	61
Norbornen	27a	--- /64%	(96-97°/9)	S. 17
	27a	--- /82%	(101-101.5°/11)	58
B. Diazoäthan:				
Cyclohexen	15a, 16c	5.8%/---	2.2%: (108-109°) +3.6%: (90-101°/20)	61
Cyclopenten	28c	16%/---	(83-85°/20)	61
C. Phenyldiazomethan:				
Norbornen	29a+30a	91%/---	64.5-67°	S. 19
D. Diazoessigsäure-äthylester:				
Cyclopenten	31c	89%/44%	92-93°	10
Norbornen	32c	88%/---	(115-125°/0.001)	10
E. Diphenyldiazomethan:				
Cyclopenten	33b	62%/---	94.5-95°	10
Norbornen	34b	--- /91%	165-166°	10, S. 23
F. Diazofluoren:				
Norbornen	35b	--- /88%	122.8-123°	10, S. 24





26a: $R^1 = R^2 = H$

27a: $R^1 = R^2 = H$

29a: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = H$

30a: $R^1 = H$; $R^2 = C_6H_5$

33b: $R^1 = R^2 = C_6H_5$

34b: $R^1 = R^2 = C_6H_5$

35b: R^1, R^2 = Biphenylen

28c: $R = CH_3$

31c: $R = CO_2C_2H_5$

32c: $R = CO_2C_2H_5$

B. Cycloalkene

Im Hinblick auf die spätere Diskussion kinetischer Daten interessierte die Struktur der Diazoalkan-Addukte des Cyclohexens, Cyclopentens und Norbornens. Von den Cycloaddukten der Tab. 5 wurden bisher nur die Cyclopenten- und Cyclohexen-Addukte in der Lit. beschrieben.

Diazomethan + Norbornen

Die Umsetzung von 1 mit 2 Moläquiv. Norbornen in Äther bei 25^0 ergab nach 2 Stunden 24% 27a, das bereits von Aufderhaar (Lit. 58) hergestellt wurde. Im IR-Spektrum findet man bei 1548 cm^{-1} die NN-Valenzschwingung der 1-Pyrazoline.
Das NMR-Spektrum (Abb. 3) zeigt ein ABCX-System für die Ringprotonen 7a-H, 3'-H, 3-H und 3a-H. Die Aufschlüsselung wurde wieder mit der Teilspektrenanalyse (Lit. 68) vorgenommen. 7a-H erscheint bei tiefstem Feld (τ 5.38). 3a-H wird durch die Signale der Norbornan-Protonen überdeckt; ein Doppelresonanzversuch mit Energieeinstrahlung bei τ 8.20 ergibt die erwartete Entkopplung des ABC-Teils von 3a-H (Abb. 4).

Der Nachweis der exo-Annellierung des Pyrazolinrings an das Norbornan-System, obgleich nicht Gegenstand des Zweifels, bereitete Schwierigkeiten. Als Beweis wurde häufig (z.B. Lit. 71) die fehlende Kopplung der endo-Protonen 3a-H und 7a-H mit den Brückenkopfprotonen 4-H und 7-H verwendet. Da 3a-H und 7a-H in 27a als linienverbreiterte, stark aufgespaltene Signalgruppen erscheinen und durch andere Signale überlagert sind, läßt sich das Fehlen der Kopplungen $J_{3a,4}$ und $J_{7a,7}$ nicht direkt feststellen. Ein Doppelresonanzversuch führte zur Lösung des Problems: Entkoppelte man 7-H (τ 7.18), so veränderten sich die Signale von 7a-H nicht! Diese beiden Protonen besitzen also keine Kopplung.

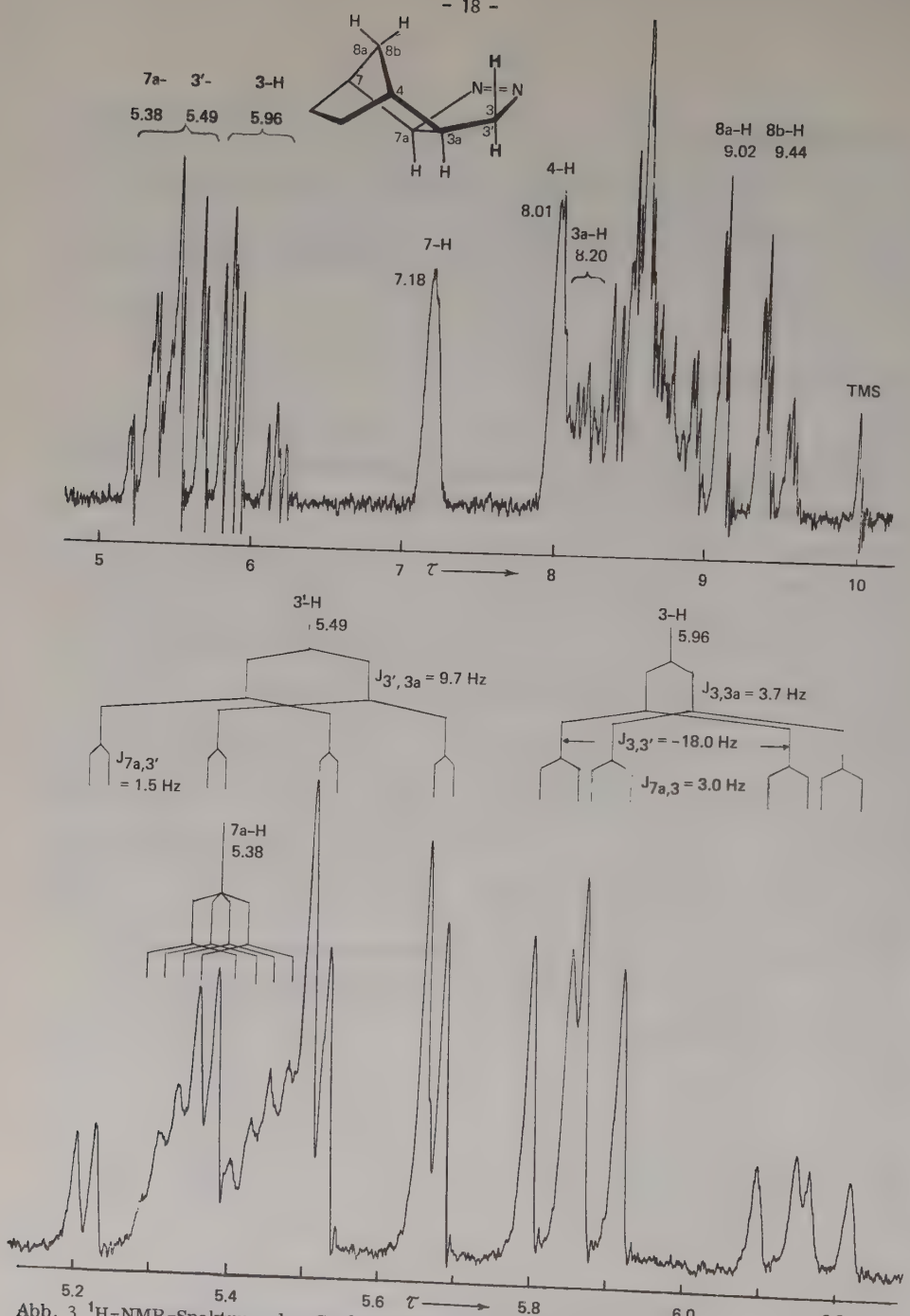


Abb. 3 ^{1}H-NMR-Spektrum des Cycloaddukts 27a aus Diazomethan und Norbornen bei 60 MHz in $CDCl_3$ mit Tetramethylsilan als internem Standard. a) Gesamtspektrum, b) gedehnter Ausschnitt der Pyrazolinprotonen 7a-H, 3'-H und 3-H

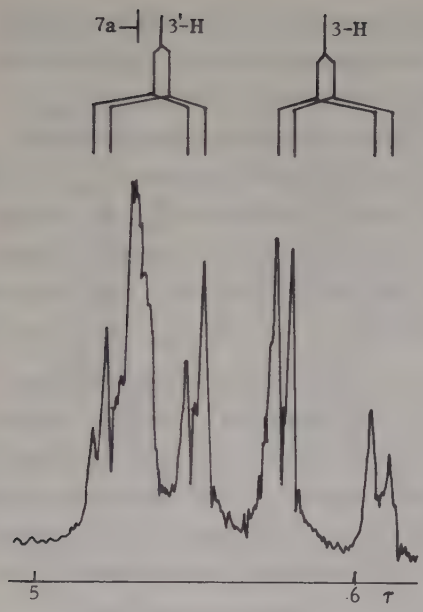
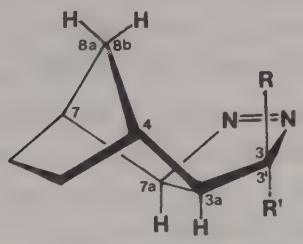


Abb. 4

^{1}H-NMR-Spektrum von 27a bei 60 MHz in $CDCl_3$; Ausschnitt, entkoppelt von 3a-H (τ 8.20)

Phenyldiazomethan + Norbornen

Die Umsetzung von Norbornen mit 2 ergab zu 91% ein 9:1-Gemisch der diastereomeren Pyrazoline 29a und 30a.



29a: R' = C_6H_5; R = H

30a: R' = H; R = C_6H_5

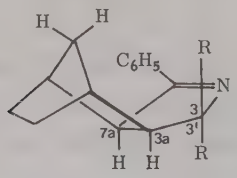
29a wurde durch Schichtchromatographie an Kieselgel rein erhalten, während die Isolierung von 30a nicht gelang; seine Anwesenheit im Rohprodukt wird durch das NMR-Spektrum belegt. Die 1-Pyrazolin-Struktur von 29a geht aus dem IR-Spektrum hervor, das bei 1542 cm^{-1} die NN-Valenzschwingungsbande aufweist.

Das NMR-Spektrum von 29a (Abb. 5) zeigt ein ABX-System für die Pyrazolinprotonen 3-H, 7a-H und 3a-H. 3-H erscheint wegen des geminalen Phenyls bei tieferem Feld als 7a-H. Das scheinbare Triplett für 3-H erklärt sich aus der Ähnlichkeit von $J_{3,3a}$ (3.8 Hz) und $J_{3,7a}$ (3.0 Hz). Der Abstand der äußeren Signale entspricht mit 6.8 Hz der Summe dieser beiden Kopplungen. Das Doppeldublett von 7a-H enthält $J_{3,7a}$ = 3.0 Hz und $J_{3a,7a}$ = 6.8 Hz. Wie beim Diazomethan-Addukt 27a sind auch bei 29a die Signale von 3a-H durch die Signale der Norbornan-Protonen überdeckt. Das gedehnte 100 MHz-Spektrum (Abb. 6a) ermöglicht die Identifizierung von 3a-H, das bei τ 8.26 als Multiplett mit einer Halbwertsbreite von 13 Hz erscheint ($J_{3a,3} + J_{3a,7a} + J_{3a,8a} \approx$ 12.9 Hz).

Entkoppelt man von 7a-H (Abb. 6b), so erscheint 3a-H als Doppeldublett mit Zentrum bei τ 8.26; die Aufspaltung beweist, daß 3a-H außer Kopplungen zu 7a-H und 3-H eine weitere Kopplung von 1.5-2.0 Hz besitzen muß. 3a-H steht in einer trans-trans-Beziehung zu 8a-H; solche Beziehungen ermöglichen bei starren, bicyclischen Systemen eine Long-range-Kopplung ("M-Kopplung"). Musher und andere Autoren (Lit. 72-75) fanden bei substituierten Norbornanen M-Kopplungen von 1.4-1.85 Hz. Die weittragende Kopplung erklärt auch die starke Linienverbreiterung der Signale von 7a-H in 29a.

Die konfigurative Zuordnung der anti-Stellung des Phenyls in 29a gründet sich auf den Betrag der Kopplungen $J_{3,3a}$ und $J_{3,7a}$ sowie auf die chemischen Verschiebungen der Protonen 3-H und 3a-H. Kernresonanzuntersuchungen von Sustmann (Lit. 70) ergaben, daß die trans-vic. Kopplungen einer großen Zahl von substituierten Pyrazolinen bei 2.3-8.7 Hz lagen, während die cis-vic. Kopplungen 7.7-13.3 Hz betrugen; stets galt $J_{cis} > J_{trans}$. Mit $J_{3,3a}$ = 3.8 Hz erscheint die trans-Stellung von 3-H und 3a-H in 29a gesichert. Im analogen Cycloaddukt des Diazomethans, 27a, betrug $J_{3,3a}$ 3.7 Hz.

Bunge (Lit. 76) stellte fest, daß die Long-range-Kopplung $J_{3,7a}$ in 36 sehr gering ist, während die analoge Kopplung in 37 einen Betrag von 2.5 Hz besitzt. Im Diazomethan-Addukt 27a beträgt $J_{3.7a}$ 3.0 Hz. Derselbe Betrag von $J_{3.7a}$ wird auch bei 29a beobachtet; die anti-Stellung des Phenyls wäre damit gut zu vereinbaren.



36: $R^3 = C_6H_4\text{-}NO_2$ (4); R^3 = H

37: R^3 = H; $R^3 = C_6H_4\text{-}NO_2$ (4)

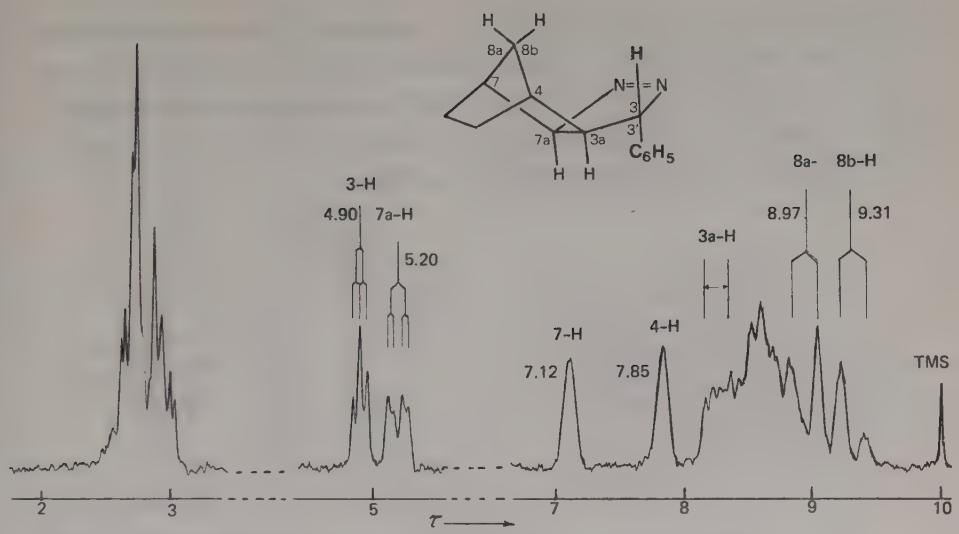


Abb. 5 ^{1}H-NMR-Spektrum des Cycloaddukts 29 a aus Phenyldiazomethan und Norbornen bei 60 MHz in $CDCl_3$

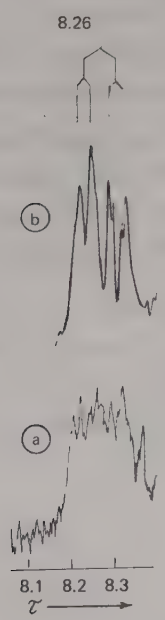


Abb. 6 ^{1}H-NMR-Spektrum des 3 a-H von 29 a in $CDCl_3$; a) bei 100 MHz, sweep width 250 cps, b) bei 60 MHz, sweep width 500 cps, entkoppelt von 7 a-H (τ 5.20).

Nach Sustmann (Lit. 70) verschiebt Phenyl am Pyrazolinring die Resonanz eines trans-vic. Protons stark nach tieferem Feld; die chemische Verschiebung von cis-vic. Protonen wird dagegen kaum verändert. Die Anwendung der Sustmannschen Abschirmungsparameter auf 27a ergibt folgende chemischen Verschiebungen für die Pyrazolinprotonen der epimeren Phenyldiazomethan-Addukte 29a und 30a:

Addukt (Phenylstellung)	3-H (τ)	3a-H (τ)
Ber. für 30a (syn)	4.19 ± 0.08	7.95 ± 0.06
Ber. für 29a (anti)	4.66 ± 0.08	8.21 ± 0.05
Gef. für 29a (anti)	4.90	8.26

Die experimentellen τ-Werte von 3-H und 3a-H bei 29a stimmen gut mit den für die anti-Stellung des Phenyls berechneten Werten überein.

Für das 3-H des epimeren Pyrazolins 30a berechnet man in gleicher Weise einen um 0.45 ppm niedrigeren τ-Wert als für das 3-H in 29a. Tatsächlich erscheint 3'-H im Spektrum des Rohprodukts (Abb. 7) als Doppeldublett bei τ 4.49. Die beiden Kopplungskonstanten $J_{3',3a}$ = 9.8 Hz und $J_{3',7a}$ = 2.0 Hz entsprechen denen des Diazomethan-Addukts 27a (9.7 Hz bzw. 1.5 Hz). Das durch Pfeil gekennzeichnete Signal bei τ 5.3 ist vermutlich der 7a-H-Resonanz von 30a zuzuordnen. Der Einfluß des Phenyls auf 7a-H sollte bei 29a und 30a nicht sehr verschieden sein.

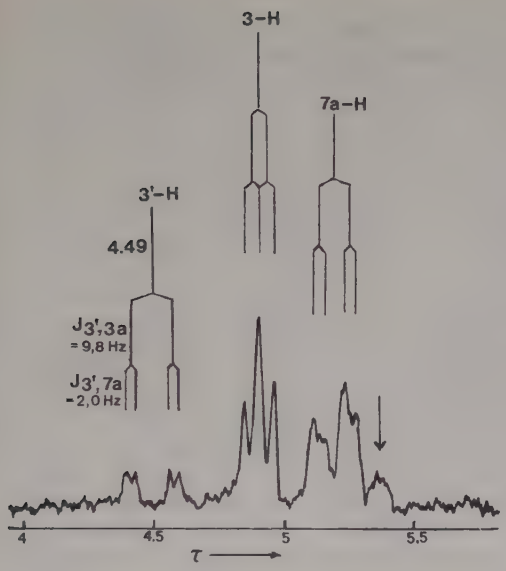


Abb. 7 Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts der Cycloaddition von Phenyldiazomethan an Norbornen bei 60 MHz in $CDCl_3$

Die Umsetzungen des p-Chlor-phenyldiazomethans und p-Tolyl-diazomethans mit Norbornen führten zu ähnlichen Resultaten. Wieder tritt der Arylrest zu ca. 90 % in der anti- und zu ca. 10 % in der syn-Stellung auf. Die NMR-Spektren der Rohprodukte und der umkristallisierten Addukte unterschieden sich von 29a und 30a nur in den Arylsignalen.

Die Norbornen-Addukte des Diphenyldiazomethans und des Diazofluorens wurden von Jung (Lit. 10) hergestellt. Ihre NMR-Spektren wurden bisher noch nicht beschrieben.

Diphenyldiazomethan + Norbornen

Bei 34b erscheinen 3a-H und 7a-H als schwach linienverbreiterte Dubletts. Die Linienverbreiterung entspricht $J_{3a,8a} = J_{7a,8a} \approx 1.5$ Hz. Die fehlende Kopplung der Protonen 3a-H und 7a-H zu den Brückenkopfprotonen 4-H und 7-H beweist die exo-Ringangliederung. 8a-H und 8b-H bilden ein scheinbares Triplett, da $\Delta\nu_{8a,8b}$ geringer ist als $J_{8a,8b}$.

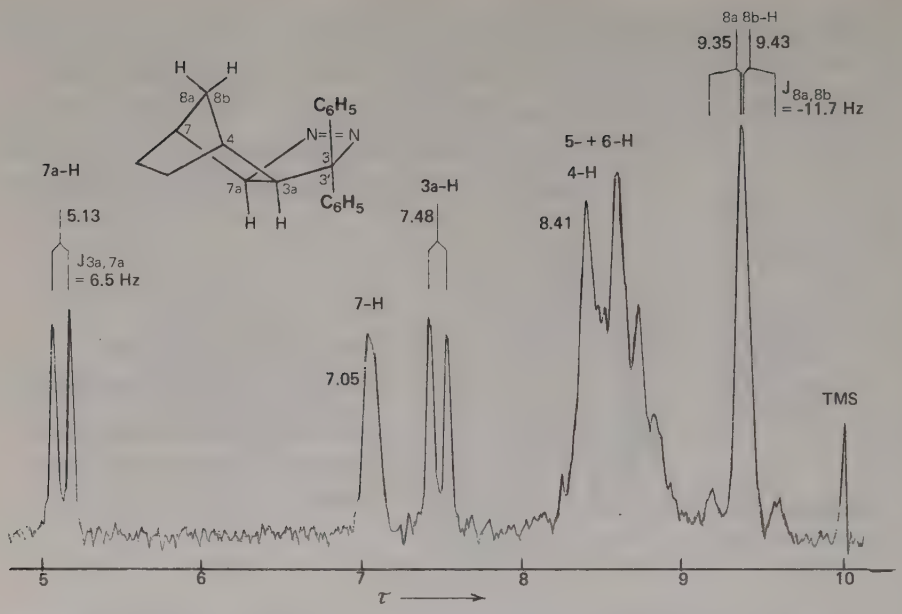


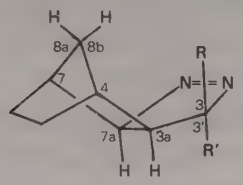
Abb. 8 ^{1}H-NMR-Spektrum des Cycloaddukts 34b aus Diphenyldiazomethan und Norbornen bei 60 MHz in $CDCl_3$

Diazofluoren + Norbornen

Das NMR-Spektrum des Diazofluoren-Addukts 35b ist dem von 34b sehr ähnlich. Auch hier schließt man aus der fehlenden Kopplung von 3a-H und 4-H sowie von 7a-H und 7-H auf die exo-Angliederung des Pyrazolinrings.

In Tab. 6 werden τ- und J-Werte der Diazoalkan-Cycloaddukte des Norbornens verglichen. Die unterschiedlichen Abschirmeffekte, die beim Einführen von Phenyl in 27a wirksam werden, lassen sich anhand der Abschirmungsparameter von Johnson und Bovey (Lit. 77) erklären. Protonen in der Ringebene des Benzolkerns erfahren eine paramagnetische Abschirmung, solche senkrecht zur Ringebene eine diamagnetische Abschirmung. Die Einführung eines Phenyls in die 3'-Position von 27a verändert die Resonanzpositionen aller Protonen um weniger als 0.2 ppm. Wegen der freien Rotation des Phenyls wird im Mittel keine wesentliche Abschirmung für benachbarte Protonen wirksam.

Tabelle 6 Chemische Verschiebungen (in τ) und Kopplungskonstanten (in Hz) von Diazoalkan-Cycloaddukten des Norbornens bei 60 MHz in $CDCl_3$.
Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett



27a: R = R' = H
29a: R = H; R' = C_6H_5
30a: R = C_6H_5; R' = H
34b: R = R' = C_6H_5
35b: R,R' = Biphenylen

A)

Addukt Nr.	7a-H	3'-H	3-H	3a-H	8a-H	8b-H	7-H	4-H	5-H + 6-H
27a	5.38 m	5.49 d d d	5.96 d d d	8.20 m	9.02 d m	9.44 d m	7.18 s	8.01 s	8.38-8.85 m
29a	5.20 d d	-	4.90 t	8.26 d d d	8.97 d m	9.31 d m	7.12 s	7.85 s	8.30-8.88 m
30a		4.49 d d	-						
34b	5.13 d	-	-	7.48 d	9.35 9.43 t		7.05 s	8.41 s	8.25-8.93 m
35b	4.90 d	-	-	7.97 d	8.79 ± 0.1 t		6.85 s	7.85 s	8.15-8.93 m

B)

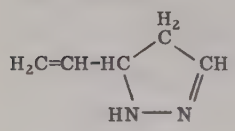
Addukt Nr.	Kopplungskonstanten								
	7a,7	3a,7a	7a,8a	7a,3'	7a,3	3,3'	3,3a	3',3a	8a,8b
27a		7.1	~ 1.5	1.5	3.0	-18.0	3.7	9.7	-10.5
29a	<1.0	6.8	1.5-2.0	-	3.0	-	3.8	-	-12.0
30a				2.0	-	-	-	9.8	
34b	~ 0	6.5	~ 1.5	-	-	-	-	-	-11.7
35b	~ 0	6.0	~ 1.5	-	-	-	-	-	<-11.0

Die Verhältnisse ändern sich, wenn ein Phenyl in die 3-Stellung eintritt. τ-Differenzen von bis zu 0.72 ppm zeugen davon, daß eine freie Rotation des 3-Phenyls in 34b nicht möglich ist. Das Molekülmodell zeigt, daß 4-H die Rotation hindert; es muß daher vorwiegend über der Ringebene des Benzolkerns liegen. Aus demselben Grund befinden sich 3a-H und 7a-H vorwiegend in der Ringebene und 8a-H über ihr.
Durch die ortho-Verknüpfung werden die beiden Phenyle in 35b konformativ fixiert. 8b-H, 7a-H und 7-H liegen nunmehr fast genau in der Ringebene des Fluorensystems. Der Vergleich mit 27a bestätigt, daß die genannten Protonen starke, paramagnetische Abschirmungen von -0.7, -0.48 und -0.33 ppm erfahren; das Molekülmodell zeigt, daß in dieser Reihenfolge der Abstand des Protons zum Fluorensystem zunimmt. 8a-H, 4-H und 3a-H entfernen sich jeweils um ca. 40^0 aus der Ebene des aromatischen Systems; dieser Bereich wird schwach paramagnetisch abgeschirmt (-0.2 ppm).

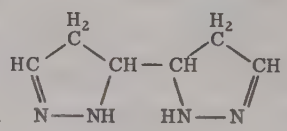
Mit der guten Übereinstimmung von Experiment und Theorie liefert die Reihe der Norbornen-Addukte ein schönes Beispiel für die Leistungsfähigkeit des Modells von Johnson und Bovey. Der Vergleich der τ-Werte in Tab. 6 bestätigt zugleich die getroffenen Zuordnungen.
Cis-Kopplungen ($J_{3a,7a}$ und $J_{3a,3}$) im Pyrazolinteil sind stets größer als trans-Kopplungen ($J_{3a,3}$). Es scheint eine allgemeine Regel zu sein, daß die trans-Long-range-Kopplung $J_{3,7a}$ größer ist als die entsprechende cis-Kopplung $J_{3',7a}$.

C. Butadiene und Styrole

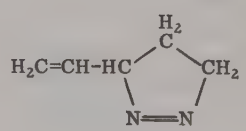
Müller und Roser (Lit. 78) erhielten bei der Umsetzung von 1 mit Butadien ein Vinylpyrazolin, dem sie die Struktur 38 zuschrieben. Bei der mehrtägigen Einwirkung von überschüssigem 1 auf 38 entstand das Bis-pyrazolin 39, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in 3.4-Dihydroxy-adipinsäure überging.



38



39



42a

Ohta (Lit. 11) und Crawford (Lit. 62) wiederholten die Umsetzung von 1 mit Butadien und erhielten das Monoaddukt 42a, dessen Struktur durch IR- und NMR-Spektrum bewiesen wurde.

Tabelle 7 Cycloaddukte des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans an monosubstituierte Butadiene

R^1-CH=C(R^2)-CH=CH_2 R^1 =	R^2 =	Addukt a) Nr.	Ausbeute roh/rein	Schmp. bzw. (Sdp./Torr)	Konz.Verhältnis R_2CN_2/Butadien	Lit.
A. Diazomethan						
CH_3O	H	40a	25%/---	(100-103°/10)	1.0/1.0	11
(41% cis + 59% trans)						
CH_3	H	41a	---/28%	(69-70°/10)	1.0/1.0	11
H	H	42a	---/80%	(72-75°/40)	1.0/2.0	62
H	H	39 +)	---/45%	138°	-	78
C_6H_5	H	43c	43%/---	102-104°	1.0/1.0	11
CO_2CH_3	H	44c +)	51%/---	161-163°	1.0/0.8	11
CO_2CH_3	H	45c b)	---/23% b)	41-47°	1.0/3.0	11
CN	H	46c +)	---/36%	101-102°	1.0/0.8	11
(98% cis + 2% trans)						
B. Diphenyldiazomethan						
CH_3O	H	47f	47%/33%	(120-130°/0.001)	1.0/3.0	11
(27% cis + 73% trans)						
CH_3	H	48f	33%/---	(98-101°/0.001)	1.0/0.9	11
H	H	49f	---/75%	(93-95°/0.001)	1.0/4.6	11
C_6H_5	H	50f	---/66%	73-73.5°	1.0/1.0	11
CO_2CH_3	H	51f	---/83%	66.5-67.5°	1.0/0.9	11
CN	H	52f	---/90%	66-67°	1.0/1.0	11
(98% cis + 2% trans)						
H	CH_3O	53f	90%/81%	52-52.5°	1.0/2.0	S. 30
H	CH_3	54f + 55f c)	76%/--- c)	(100-102°/0.001)	1.0/3.0	11
H	C_6H_5	56f	48%/---	149-150°	1.0/3.0	11
H	Cl	57f	74%/---	(118-121°/0.001)	1.0/4.5	11

+) Struktur ungesichert; a) Formeln siehe Tab. 9; b) daneben entstehen 23% des Bisaddukts 44c; c) 54f und 55f im Verhältnis 88 : 12.

Monosubstituierte Butadiene nehmen die Diazoverbindung an der unsubstituierten 3.4-Doppelbindung auf (Tab. 7). Der einzige bisher bekannte Fall, bei dem zu 12 % auch das 1.2-Addukt gebildet wird, ist die Reaktion von 3 mit Isopren. Die Orientierung ist eindeutig: der Diazoalkan-Kohlenstoff tritt an den terminalen Kohlenstoff des Butadien-Systems.

Die Bereitschaft der Butadiene zur Bildung von Bisaddukten wird durch Substituenten beeinflußt. 1-Substituierte Butadiene mit elektronenabgebenden Substituenten (Methyl, Methoxy) ergeben mit Diazoalkanen keine Bisaddukte, weil die zweite Doppelbindung durch den Verlust der ersten desaktiviert ist. Aus Butadien entsteht erst bei der Einwirkung von überschüssigem 1 bei 25° langsam das Bisaddukt (Lit. 78). Butadien-1-carbonsäure-methylester liefert dagegen, auch wenn weniger als ein Äquivalent 1 eingesetzt wird, Mono- und Bisaddukt nebeneinander (Lit. 11).

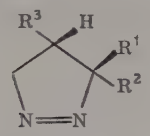
Bei Cycloadditionen von 3 ist die Bildung von Bisaddukten im Vergleich zu 1 erschwert; selbst mit Butadien-1-carbonsäure-methylester erhält man nur das Monoaddukt (Lit. 11).

Tabelle 8 Cycloaddukte des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans an Styrol und seine Derivate

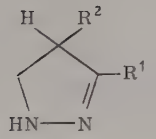
R'-C$_6$H$_4$-CH=CH-R R' =	R =	Addukt[a)] Nr.	Ausbeute roh/rein	Schmp. bzw. (Sdp./Torr)	Lit.
A. Diazomethan					
CH_3O	H	58c	--- /89 %	94-97°	11
CH_3	H	59a	95 %/---	(89-90°/0.001)	11
H	H	60a	75 %/---	(74-75°/0.001)	11
H	CO_2CH_3	61c	100 %/---	128°	79
H	C_6H_5	62a	99 %/71 %	80.5-81°	S. 14
B. Diphenyldiazomethan					
CH_3O	H	63f	--- /76 %	112-113°	10
H	H	64f	--- /74 %	47-48°	10
Cl	H	65f	--- /79 %	56-57°	10
H	CO_2CH_3	66f	--- /---	93°	80

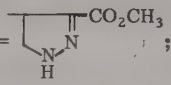
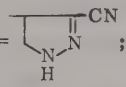
a) Formeln siehe Tab. 9

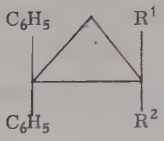
Tabelle 9 Struktur der Cycloaddukte von Diazomethan und Diphenyldiazomethan an substituierte Butadiene und Styrole



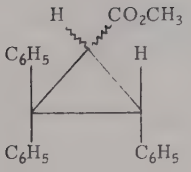
40a: $R^1 = CH=CH-OCH_3$; $R^2 = R^3 = H$
41a: $R^1 = CH=CH-CH_3$; $R^2 = R^3 = H$
42a: $R^1 = CH=CH_2$; $R^2 = R^3 = H$
59a: $R^1 = C_6H_4-CH_3(4)$; $R^2 = R^3 = H$
60a: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = R^3 = H$
62a: $R^1 = R^3 = C_6H_5$; $R^2 = H$



43c: $R^1 = CH=CH-C_6H_5$; $R^2 = H$
44c: $R^1 =$  ; $R^2 = H$
45c: $R^1 = CH=CH-CO_2CH_3$; $R^2 = H$
46c: $R^1 =$  ; $R^2 = H$
58c: $R^1 = C_6H_4-OCH_3(4)$; $R^2 = H$
61c: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = C_6H_5$



47f: $R^1 = CH=CH-OCH_3$; $R^2 = H$
48f: $R^1 = CH=CH-CH_3$; $R^2 = H$
49f: $R^1 = CH=CH_2$; $R^2 = H$
50f: $R^1 = CH=CH-C_6H_5$; $R^2 = H$
51f: $R^1 = CH=CH-CO_2CH_3$; $R^2 = H$
52f: $R^1 = CH=CH-CN$; $R^2 = H$
53f: $R^1 = C(OCH_3)=CH_2$; $R^2 = H$
54f: $R^1 = C(CH_3)=CH_2$; $R^2 = H$
55f: $R^1 = CH=CH_2$; $R^2 = CH_3$
56f: $R^1 = C(C_6H_5)=CH_2$; $R^2 = H$
57f: $R^1 = C(Cl)=CH_2$; $R^2 = H$
63f: $R^1 = C_6H_4-OCH_3(4)$; $R^2 = H$
64f: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = H$
65f: $R^1 = C_6H_4-Cl(4)$; $R^2 = H$



66f

Die Diazoalkan-Cycloadditionen an Styrole verlaufen ähnlich wie die Cycloadditionen an Butadiene: 1 ergibt Pyrazoline und 3 Cyclopropane. Bei der Addition von 3 an Zimtsäuremethylester entsteht ein öliges Addukt, das erst beim Erhitzen auf dem Wasserbad den Stickstoff verliert und dabei in das Cyclopropan 66f übergeht. Das ölige Primärprodukt wurde nicht untersucht.

Drei der bisher unpublizierten Versuche der Tab. 8 wurden jüngst von Kadaba und Colturi (Lit. 17) wiederholt. Die Autoren setzten kernsubstituierte Styrole (R' =p-OCH_3, p-CH_3, H, p-Cl, m-Cl, m-NO_2) mit 1 in wäßrigem Dioxan um und überführten die 3-Aryl-pyrazoline ohne Isolierung sofort mit Natriumnitrit/Salzsäure in die 3-Aryl-1-nitroso-2-pyrazoline; die Ausbeuten variierten zwischen 36% und 76%.

Diphenyldiazomethan + 2-Methoxy-butadien

Die Lösung von 3 und 2.0 Moläquivv. 2-Methoxy-butadien in Äther ergab nach 4 Tagen bei 40^0 53f zu 90%.

Das NMR-Spektrum (Abb. 9) zeigt bei τ 6.85 das Methoxyl-Singulett. Das Auftreten von 3 Cyclopropan-Protonen weist auf den Diazoalkan-Angriff an der 3.4-Doppelbindung; das AMX-System wurde nach der von Suhr (Lit. 81) beschriebenen Methode aufgeschlüsselt. 4-H und 5-H erscheinen bei τ 8.21 und 8.65. Die 4mal auftretende Aufspaltung von 4.8 Hz ist der Geminalkopplung $J_{4.5}$ zuzuordnen. Die Zuordnung von 4-H und 5-H gründet sich auf die auch für Cyclopropane gültige Regel $J_{cis} > J_{trans}$ (Lit. 82-84); Patel, Howden und Roberts (Lit. 82) fanden für 19 Cyclopropan-Derivate, J_{cis} = 8.0-11.2 Hz und J_{trans} = 5.2-8.0 Hz. Das 4-H (bei τ 8.21) ist demnach trans-ständig zu 3-H und das 5-H (τ 8.65) cis-ständig.

Eine sichere Zuordnung von 1-H und 2-H ist nicht möglich, da sich ihre Abschirmung durch den Diphenylcyclopropan-Teil schwer abschätzen läßt.

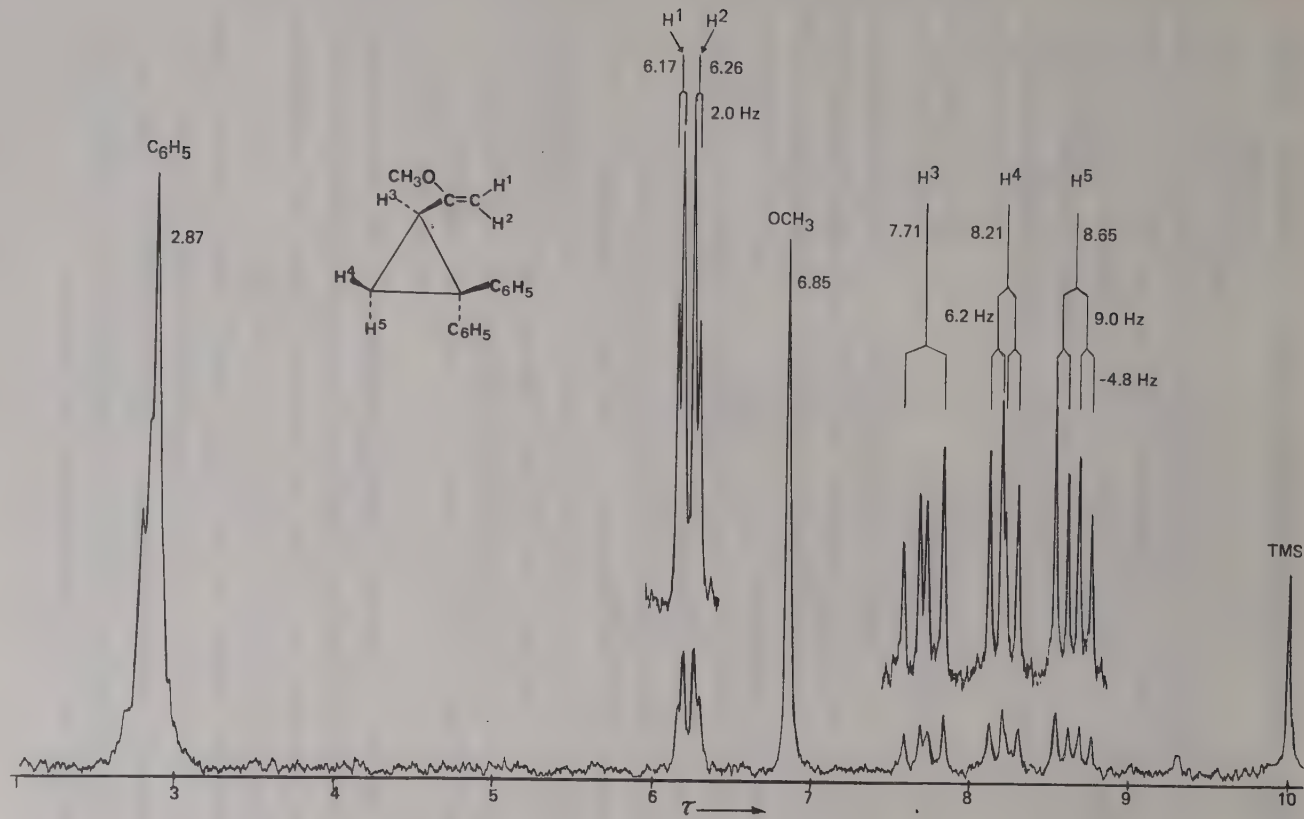


Abb. 9 ^{1}H-NMR-Spektrum des Cycloaddukts 53f aus Diphenyldiazomethan und 2-Methoxy-butadien bei 60 MHz in $CDCl_3$

D. α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen und Nitrile

Die 1-Pyrazoline, die aus der Diazoalkan-Addition an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen und Nitrile hervorgehen, sind häufig thermolabil und zerfallen zu Cyclopropanen und Olefinen. Unter Basenkatalyse gehen die 1-Pyrazoline in die stabileren 2-Pyrazolin-carbonsäureester bzw. -nitrile über. Diese unterschiedlichen Folgereaktionen führten gelegentlich zu abweichenden Berichten über die Syntheseresultate. Die Umsetzungen der Tab. 10 wurden bei 25° durchgeführt, sofern nicht anders vermerkt.

Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans

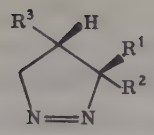
Walborsky et al. (Lit. 91) setzten Diphenyldiazomethan in Petroläther bei Raumtemp. mit Acrylsäure-methylester um und isolierten 52% des Cyclopropans 78f unter Austritt von 85% Stickstoff. Jones et al. (Lit. 100) faßten das 2-Pyrazolin 78d, als die Reaktion unterhalb 20° ausgeführt wurde.
Staudinger (Lit. 80) erhielt aus Zimtsäure-äthylester ein sirupöses Produkt, das bei 100° in das Cyclopropan 82f überging.
Bei der Einwirkung von 3 auf Fumarsäure-diäthylester in Äther entstehen 86% des 2-Pyrazolins 87d (Lit. 80). Möbius (Lit. 97) wiederholte den Versuch und isolierte neben 63% 87d auch 12% des Cyclopropans 86f. Eberhard (Lit. 12) erhielt bei derselben Reaktion 42% des 1-Pyrazolins 88b und 49% des 2-Pyrazolins 87d. Nach van Alphen (Lit. 96) ergibt die Umsetzung von 3 mit Maleinsäure-dimethylester das 2-Pyrazolin 87d. Jones (Lit. 95) führte den Versuch bei 180° durch und isolierte neben 25% 86f noch 4% 87d.
Smith et al. (Lit. 93) erhielten aus trans-Dibenzoyläthylen 47% des 1-Pyrazolins 85b und 20% des Cyclopropans 84f; cis-Dibenzoyläthylen reagierte wesentlich langsamer als das trans-Isomere und ergab nur das 1-Pyrazolin 83b. Sturm (Lit. 94) wiederholte die beiden Versuche und erhielt jeweils das Cyclopropan 84f.
Van Alphen (Lit. 96) sprach ein mit Maleinsäureanhydrid in Äther erhaltenes Produkt als das 1-Pyrazolin 90b an. Beim mehrtägigen Aufbewahren bei 25° spaltete das Produkt langsam Stickstoff ab und ging in das Cyclopropan 89f über. Baltzly (Lit. 98) erhielt bei der Wiederholung 46% des Cyclopropans 89f neben 10% γ,γ-Diphenyl-itaconsäureanhydrid und 10% γ,γ-Diphenyl-citraconsäureanhydrid.

Tabelle 10 Cycloaddukte von Diazoalkanen an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen und Nitrile

Dipolarophil	Addukt Nr.	Ausbeute roh/rein	Schmp. bzw. (Sdp./Torr)	Lit.
A. Diazomethan				
Acrylsäure-methylester (-5°)	67c	--- /81%	65-66°	85
Acrylsäure-äthylester	68a	65%/---	(49-51°/0.1)	86
Crotonsäure-äthylester	69c	86%/---	-	87
Crotonsäure-äthylester	69c	--- /35%	26-27°	88
Zimtsäure-methylester	70c	100%/--	128°	79
Zimtsäure-methylester	70c	--- /92%	126-126.5°	85
Methacrylsäure-methylester	71a	>90%/---	(52-53°/3)	15
Mesaconsäure-dimethylester	72a, 73c	99%/---	87%: (120-122°/2.5) +12%: 58-60°	89
Citraconsäure-dimethylester	74a, 73c, 75e	77%/---	53%: (148°/12) + 9%: (178°/12) +15%: (104°/14)	90
B. Phenyldiazomethan				
Acrylsäure-äthylester	76c	100%/--	57.5-59°	S. 38
C. Diazoessigsäure-äthylester				
Acrylsäure-methylester	77c	52%/---	94°	99

Dipolarophil	Addukt Nr.	Ausbeute roh/rein	Schmp. bzw. (Sdp./Torr)	Lit.
D. Diphenyldiazomethan				
Acrylsäure-methylester	78f	--- /52%	35-38°	91
Acrylsäure-methylester	78f[a)]	---/>77%	(180-190°/0.003)	92
Acrylnitril	80f	---/64%	106-107°	91
Methacrylsäure-methylester (135°)	81f	---/75%	92-92.2°	91
Zimtsäure-äthylester	82f	---/---	93°	80
cis-Dibenzoyläthylen	83b	13%/---	157-159°	93
cis-Dibenzoyläthylen	84f	---/84%	-	94
trans-Dibenzoyläthylen	85b, 84f	---/67%	47%: 157° +20%: 179°	93
trans-Dibenzoyläthylen	84f	---/81%	-	94
Maleinsäure-dimethylester (180°)	86f, 87d	29%/---	25%: 173-175° + 4%: 136-141°	95
Maleinsäure-dimethylester	87d	---/---	142°	96
Fumarsäure-dimethylester	88b, 87d	91%/---	42%: 76-78° +49%: 137-142°	12
Fumarsäure-dimethylester	87d, 86f	75%/---	63%: 135-139° +12%: 178°	97
Fumarsäure-diäthylester	87d	---/86%	137-138°	80
Maleinsäureanhydrid	89f[b)]	---/66%	-	98
Maleinsäureanhydrid	90b	---/---	80°	96
Mesaconsäure-dimethylester	91b	61%/47%	101-103°	12
Tetracyanäthylen (0°)	92f	100%/88%	264-266° (Zers.)	S. 38
Fumarsäuredinitril (0°)	93d	97%/---	~50°	S. 36

a) daneben Spuren 79d; b) daneben 10% Itaconsäureanhydrid (Schmp. = 152°) und 10% Citraconsäureanhydrid (Schmp. = 96-97°).

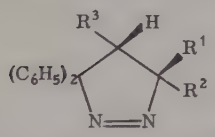


68a: $R^1 = CO_2C_2H_5$; $R^2 = R^3 = H$

71a: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = CH_3$; $R^3 = H$

72a: $R^1 = R^3 = CO_2CH_3$; $R^2 = CH_3$

74a: $R^1 = CH_3$; $R^2 = R^3 = CO_2CH_3$



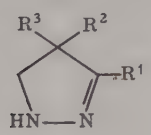
83b: $R^1 = H$; $R^2 = R^3 = CO\text{-}C_6H_5$

85b: $R^1 = R^3 = CO\text{-}C_6H_5$; $R^2 = H$

88b: $R^1 = R^3 = CO_2CH_3$; $R^2 = H$

90b: $R^1 = H$; $R^2, R^3 = \text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}$

91b: $R^1 = R^3 = CO_2CH_3$; $R^2 = CH_3$

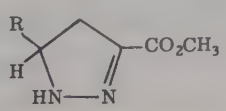


67c: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = R^3 = H$

69c: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = CH_3$; $R^3 = H$

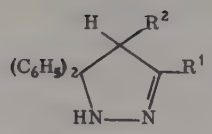
70c: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = C_6H_5$; $R^3 = H$

73c: $R^1 = R^3 = CO_2CH_3$; $R^3 = CH_3$



76c: $R = C_6H_5$

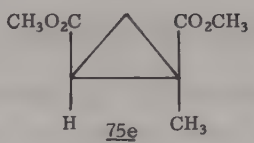
77c: $R = CO_2CH_3$



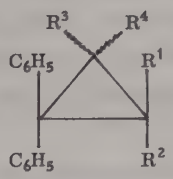
79d: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = H$

87d: $R^1 = R^2 = CO_2CH_3$

93d: $R^1 = R^2 = CN$



75e



78f: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2\text{-}R^4 = H$

80f: $R^1 = CN$; $R^2 - R^4 = H$

81f: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = CH_3$; $R^3 = R^4 = H$

82f: $R^1 = C_6H_5$; $R^3 = CO_2C_2H_5$; $R^3 = R^4 = H$

84f: $R^1 = R^3 = CO\text{-}C_6H_5$; $R^2 = R^4 = H$

86f: $R^1 = R^3 = CO_2CH_3$; $R^2 = R^4 = H$

89f: $R^1 = R^4 = \text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}$; $R^2 = R^3 = H$

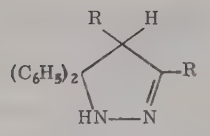
92f: $R^1 - R^4 = CN$

Cycloadditionen des Diazomethans

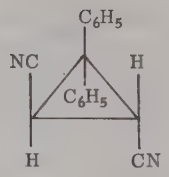
v. Pechmann (Lit. 79), v. Auwers (Lit. 101) und Moore (Lit. 85) erhielten bei der Umsetzung von 1 mit Acrylsäure-methylester in Äther übereinstimmend das 2-Pyrazolin 67c. Matteson (Lit. 86) gelang es, beim Versuch mit Acrylsäure-äthylester unter sorgfältigem Ausschluß von Base 65% des 1-Pyrazolins 68a zu isolieren.
Bei der Umsetzung mit Citraconsäure-dimethylester gelangte v. Auwers (Lit. 90) zu einem Gemisch von 53% des 1-Pyrazolins 74a, 9% des 2-Pyrazolins 73c und 15% des Cyclopropans 75e. Aus Mesaconsäure-dimethylester wurden 87% des 1-Pyrazolins 72a und 12% des 2-Pyrazolins 73c gewonnen, das identisch ist mit dem zu 9% aus Citraconsäureester isolierten Produkt.

Diphenyldiazomethan + Fumarsäuredinitril

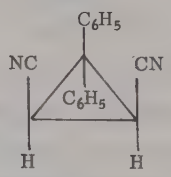
Bei der Umsetzung von 3 mit Fumarsäuredinitril bei 0^0 erhielt ich 97% des 2-Pyrazolins 93d, das eine NH-Bande bei 3295 und eine C=N-Bande bei 1538 cm^{-1} zeigt. Im NMR-Spektrum treten bei τ 5.17 das Singulett des 4-H und bei τ 2.41-2.93 ein Multiplett für 10 aromatische Protonen und das NH (letzteres bei etwa 2.75) auf. Diese Daten weisen auf die Verwandtschaft zwischen 93d und 87d (τ 2.65 und 2.77, C_6H_5; 3.02, NH; 5.14, 4-H; Lit. 12).
93d gab oberhalb 100^0 Stickstoff ab unter Bildung eines 44 : 56-Gemischs der epimeren Cyclopropane 94 und 95, die schichtchromatographisch getrennt wurden.



93d: R = CN
87d: R = CO_2CH_3



94



95

Das Vorliegen einer olefinischen Struktur wurde durch die spektroskopischen Daten ausgeschlossen. 94 zeigt eine nichtkonjugierte Nitrilbande bei 2247 cm^{-1}; das langwellige UV-Absorptionsmaximum bei 264 nm (log ε = 2.63) ist mit einem Alkylbenzol zu vereinbaren.

Die Zuweisung der cis- und trans-Struktur bei 94 und 95 gründet sich auf die Kernresonanzspektren. Bei 94 erscheinen die Phenylprotonen als Singulett bei τ 2.60, während 95 neben einem Phenyl-Singulett bei τ 2.71 ein breites Phenyl-Multiplett bei τ 2.32-2.68 besitzt. 94 sollte daher das trans-Isomere mit 2 äquivalenten Phenylsubstituenten sein. Aus den τ-Werten der beiden Cyclopropan-Protonen, τ 7.10 in 94 und 7.28 in 95, muß man schließen, daß cis-vic. Cyan etwas stärker entschirmt als trans-vic. Cyan.

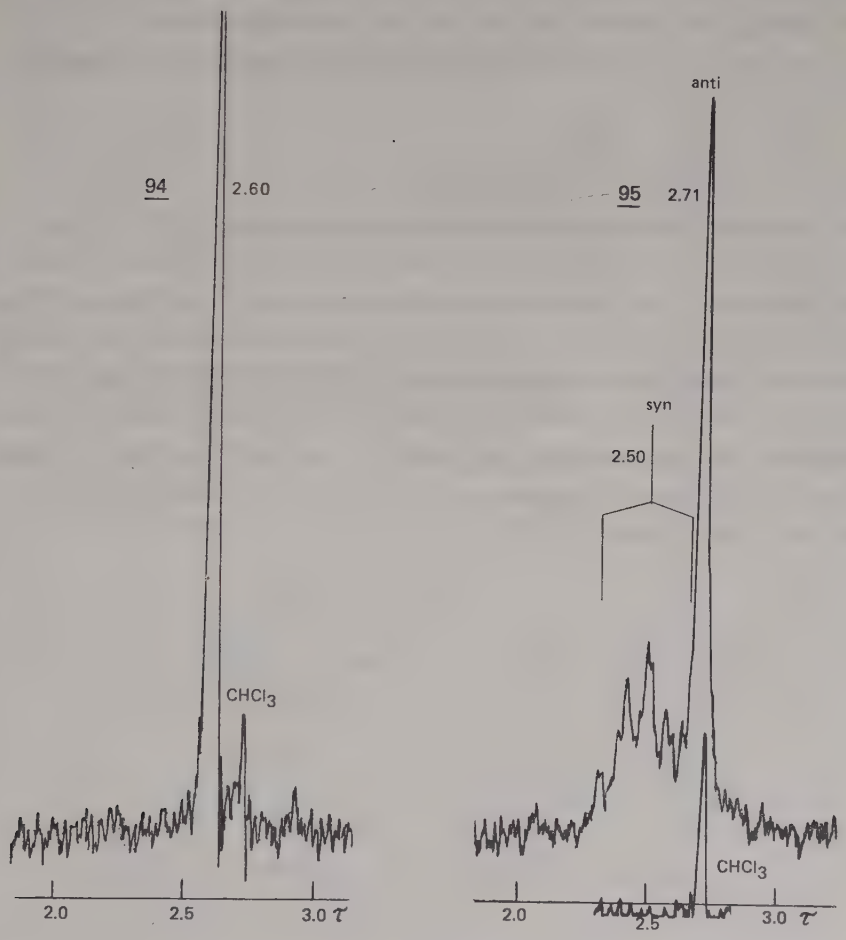


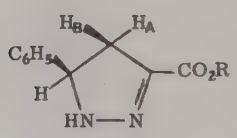
Abb. 10 ^{1}H-NMR-Spektren der epimeren 1.2-Dicyan-3.3-diphenyl-cyclopropane 94 (trans) und 95 (cis)

Diphenyldiazomethan + Tetracyanäthylen

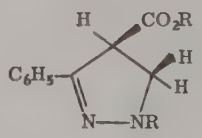
Die Reaktion bei 0^0 in wasserfreiem Acetonitril ergab unter spontaner Stickstoffabspaltung quantitativ das persubstituierte Cyclopropan 92f. 92f ist ein neues Glied in der Reihe von 25 bekannten 1.1.2.2-Tetracyan-cyclopropanen (Lit. 102, 103). Hart und Freeman (Lit. 103) versuchten vergeblich, 92f aus Benzophenon und Brommalodinitril (Widequist-Reaktion) zu gewinnen.
92f besitzt im UV kein Absorptionsmaximum oberhalb 280 nm. Das IR-Spektrum zeigt eine unkonjugierte Nitrilbande bei 2250 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 1030 cm^{-1}, die vermutlich der Deformationsschwingung des Cyclopropanrings zuzuordnen ist (Lit. 104).

Phenyldiazomethan + Acrylsäure-äthylester

Das IR-Spektrum des quantitativ entstandenen 2-Pyrazolins 76c zeigt bei 1708 cm^{-1} die konjugierte Estercarbonyl-Bande und bei 1571 cm^{-1} die konjugierte C=N-Bande. Im NMR-Spektrum findet man für die drei Pyrazolinprotonen ein ABX-System. Infolge ähnlicher Kopplungskonstanten erscheint 5-H als Triplett, dessen verbreiterte Mittellinie beim Dehnen des Spektrums in zwei Linien aufspaltet. Die orientierungsisomere Struktur 96 wäre mit Abb. 11 nicht zu vereinbaren. Da das N-Methylderivat 97 unterhalb von τ 5.80 kein Pyrazolin-H besitzt (Lit. 105), kann das Triplett bei τ 5.03 nicht dem 4-H von 96 zugeschrieben werden. Auch die infrarote Estercarbonyl-Bande bei 1708 cm^{-1} spricht gegen 96.



76c



96: R = H

97: R = CH_3

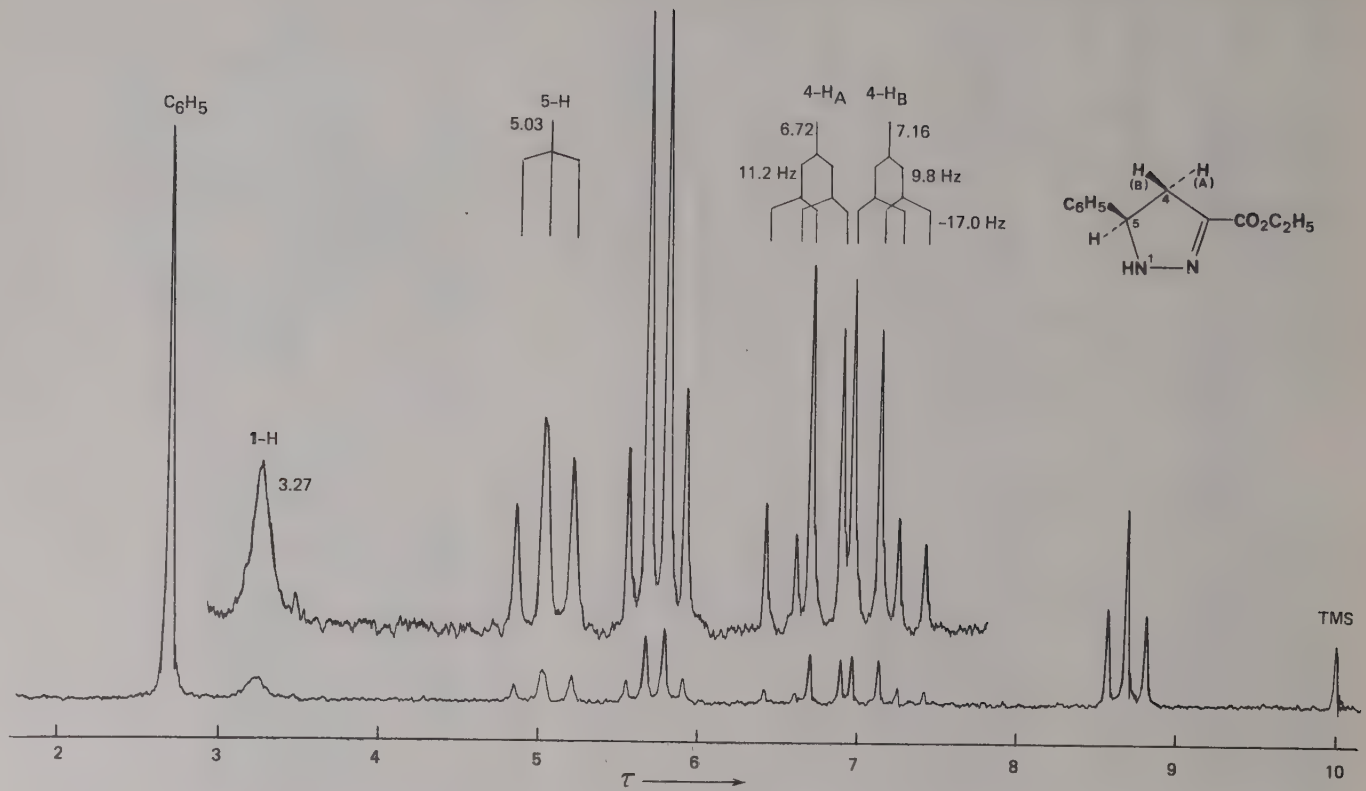
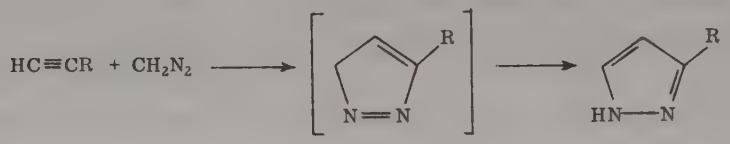


Abb. 11 ^{1}H-NMR-Spektrum des Cycloaddukts 76c aus Phenyldiazomethan und Acrylsäure-äthylester bei 60 MHz in $CDCl_3$

E. Acetylenderivate

Cycloadditionen des Diazomethans an substituierte Acetylene führen über die Zwischenstufe des nicht isolierbaren 5H-Pyrazol-Derivats zu aromatischen Pyrazolen.



Die Primäraddukte der disubstituierten Diazoalkane sind stabiler als diejenigen des Diazomethans; durch Erhitzen oder durch Zugabe von Säure läßt sich jedoch auch hier durch van-Alphen-Umlagerung die Aromatisierung herbeiführen (Lit. 106-108). Tab. 11 verzeichnet die Addukte der kinetisch untersuchten Cycloadditionen.

Stabile 5H-Pyrazole, die bei der Cycloaddition disubstituierter Diazomethane entstehen, besitzen eine olefinische CC-Doppelbindung, die ein zweites Molekül Diazoverbindung aufnehmen kann. Beispiele für die Bildung von Bisaddukten bieten die Additionen des 2-Diazopropans an Propiolsäureester und Acetylendicarbonsäureester (Lit. 111, 112). Bei Cycloadditionen disubstituierter Diazomethane an weniger aktivierte CC-Dreifachbindungen ist aus elektronischen Gründen nicht mit der Bildung solcher Bisaddukte zu rechnen (siehe Kap. F, 107 und 108).

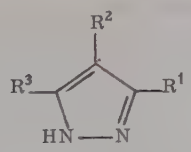
F. Alkoxy-substituierte Dipolarophile

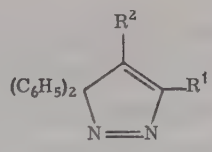
D'Yakonov (Lit. 113) isolierte bei der Umsetzung von Diazomethan mit Butyl-vinyläther bei 90-100^0 4-Butoxy-pyrazolin zu 55%. Die gleiche Orientierung findet man bei der Diazomethan-Addition an Äthoxy-acetylen (Lit. 114). Diazoessigester reagiert nicht mit Äthoxy-acetylen oder 1-Äthoxy-1-butin (Lit. 114). Diphenyldiazomethan tritt auch in 7 Tagen bei 40^0 nicht mit Butyl-vinyläther zusammen (Lit. 10). Dagegen erbrachte die Umsetzung von 3 mit Äthoxy-acetylen nach 2 Wochen bei 20^0 69% eines Gemischs der regioisomeren Cycloaddukte 107 und 108 (Lit. 115).

Tabelle 11 Cycloaddukte des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans an Derivate des Acetylens

Dipolarophil	Addukt Nr.	Ausbeute roh/rein	Schmp. bzw. (Sdp./Torr)	Lit.
A. Diazomethan				
Acetylen	98	---/95%	69^0	109
Propargylalkohol	99 100	33%/---	31%: ($120-150^0$/0.5) + 2%: $121-122^0$	110
Phenylacetylen (0^0)	101 102	23%/---	21%: 79^0 + 2%: 230^0	108
B. Diphenyldiazomethan				
1-Hexin (50^0)	---[a]	---/69%	$130-131^0$	10
Phenylacetylen	103	83%/---	265^0	108
Phenylpropiolsäure-methylester	104[b]	---/---	102^0	107
Propiolsäure-methylester	105	---/---	160^0	107
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	106	100%/---	93^0	107

a) 1:1-Addukt unbekannter Struktur; b) die von van Alphen angegebene Orientierung ist unzutreffend (Lit. 107)





98: $R^1 = R^2 = R^3 = H$

99: $R^1 = CH_2OH$; $R^2 = R^3 = H$

100: $R^1 = R^3 = H$; $R^2 = CH_2OH$

101: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = R^3 = H$

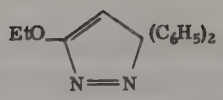
102: $R^1 = R^3 = H$; $R^2 = C_6H_5$

103: $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$

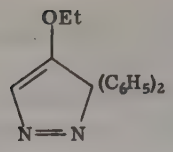
104: $R^1 = C_6H_5$; $R^2 = CO_2CH_3$

105: $R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = H$

106: $R^1 = R^2 = CO_2CH_3$



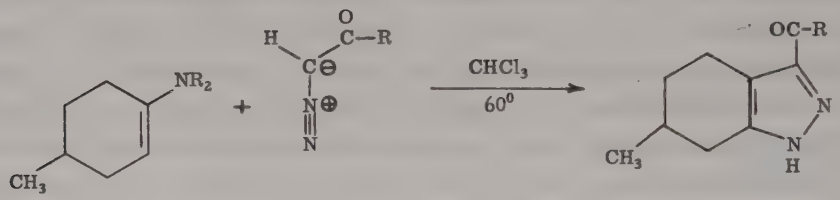
107 (39%)



108 (30%)

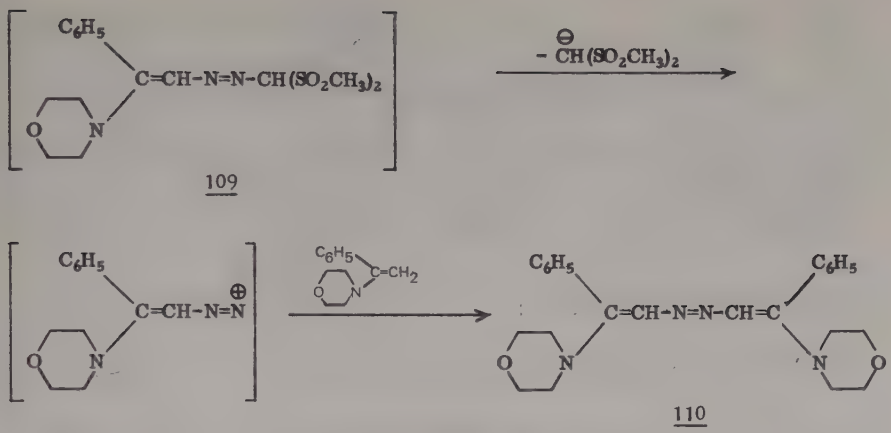
G. Enamine

Piozzi, Umani-Ronchi und Merlini (Lit. 116) setzten elektronenarme Diazoalkane, nämlich Diazoessigester, Diazoacetophenon und Diazoaceton mit Enaminen aus Cyclohexanon und sek. Aminen um. Die Pyrrolidino- und Piperidino-Verbindung reagierten unter Bildung von bicyclischen Pyrazolen; die Ausbeuten gingen bei Enaminen, die sich von schwächeren Basen ableiten, "im Extremfall auf Null zurück".

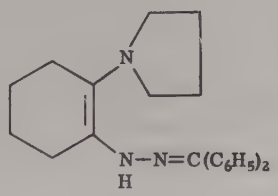


(R = OC_2H_5, C_6H_5, CH_3)

Schöllkopf (Lit. 117) beobachtete eine zweifache Azokupplung des Dimesyldiazomethans, Bis-(benzolsulfonyl)-diazomethans und Nitro-diazoessigesters an α-Morpholino-styrol, während Diazoessigester und Diphenyldiazomethan nicht reagierten. Bei der Umsetzung mit Dimesyldiazomethan entstand bei Raumtemp. 110 zu 65%. Das primäre Kupplungsprodukt 109 spaltet vermutlich ein resonanzstabilisiertes Carbanion ab; aus einer zweiten Kupplung geht das stabile Endprodukt hervor.

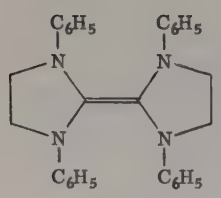


Aus Diphenyldiazomethan und 1-Pyrrolidino-cyclohexen erhielten Bettinetti et al. (Lit. 118) bei 50° das Hydrazon 111 zu 47 %.

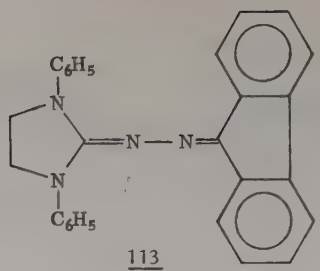


111

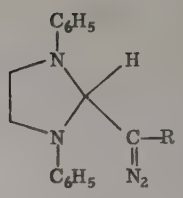
Wanzlick und König (Lit. 119) gelangten zu 80 % des Ketazins 113, als sie Diazofluoren mit 112 in Toluol kochten. Hocker und Regitz (Lit. 120) dehnten die Untersuchungen mit 112 auf zahlreiche andere Diazoverbindungen aus. Die disubstituierten Diazomethane gaben Ketazine vom Typ 113. Die Reaktion beginnt mit dem Angriff des terminalen Diazostickstoffs auf die elektronenreiche CC-Doppelbindung des Tetraminoäthylens. Die zwitterionische Zwischenstufe stabilisiert sich dann unter Abspaltung eines Carben-Fragments zu 113. Monosubstituierte Diazomethane reagierten unter Erhalt der Diazogruppe zu substituierten Diazomethanen 114, in denen α-Diazo-aminale vorliegen. Die Autoren vermuteten eine Protonenübertragung vom Diazoalkan auf das Tetraminoäthylen und anschließende Abspaltung eines nucleophilen Carbens; die Bruchstücke sollten dann zu 114 abreagieren.



112



113

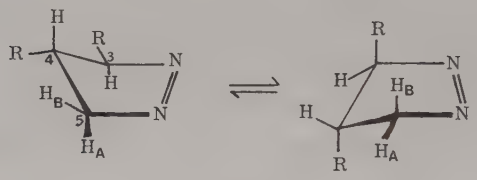


114

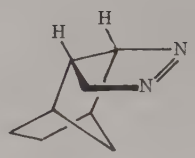
IV. Eigenschaften von 1-Pyrazolinen

A. Ringinversion und NMR-Spektrum

1-Pyrazoline besitzen eine nichtplanare Envelope-Struktur. Auf der Basis von NMR-Kopplungskonstanten wurde der diedrische Winkel zwischen C-N=N-C- und C-C-C-Ebene zu 25^0 geschätzt (Lit. 121).



12a



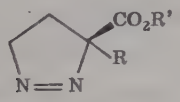
27a

Nach der Beziehung zwischen Diederwinkel und Kopplungskonstante (Karplus, Lit. 122) sind für die 12a-Konformation mit bisäquatorialen Phenylresten etwa gleiche Werte für $J_{4,5B}$ und $J_{4,5A}$ zu erwarten, während die Konformation mit bisaxialen Phenylen sehr verschiedene Werte dieser Kopplungen aufweisen sollte. Recht ähnliche Beträge von $J_{4,5B}$ und $J_{4,5A}$ in 12a (9.6 Hz bzw. 6.8 Hz; R = C_6H_5) legen eine ee-Vorzugskonformation der beiden Phenylkerne nahe. Entsprechende "Ankereffekte" wurden im Konformationsgleichgewicht phenylsubstituierter Cyclohexane beobachtet (Lit. 123, 124). In 27a ist der Pyrazolinring durch Verknüpfung mit dem Norbornan-System weitgehend eingeebnet. Im Einklang mit der Karplus-Regel treten hier größere Unterschiede der 4.5-Kopplungen auf: $J_{4,5B}$ = 9.7 Hz und $J_{4,5A}$ = 3.7 Hz.

B. Isomerisierung zu 2-Pyrazolinen

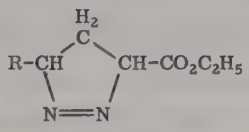
a. 1-Pyrazoline aus α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen

Eine auf Untersuchungen von v. Auwers et al. (Lit. 89, 90, 101, 125) zurückgehende Regel besagt, daß sich 1-Pyrazoline nicht fassen lassen, wenn das dem Ringstickstoff benachbarte C-3 eine konjugationsfähige Estergruppe und Wasserstoff trägt (Typ A). Stabile 1-Pyrazoline wurden isoliert, wenn kein acides H-3 vorhanden war (Typ B). Die 1.3-H-Verschiebung beim Übergang von 1- in 2-Pyrazoline ist als suprafaciale, sigmatrope Reaktion symmetrieverboten und kann nur intermolekular über De- und Reprotonierung erfolgen, z.B. unter Katalyse durch eine Fremdbase oder den Pyrazolin-Stickstoff. Folgende Beispiele zeigen, daß als Folge des Symmetrieverbots auch 1-Pyrazoline des Typs A des öfteren isolierbar sind, und daß die v. Auwers'sche Regel nicht von Syntheseversuchen solcher 1-Pyrazoline abschrecken sollte.
Diazomethan und Acrylsäureester liefern das 1-Pyrazolin 68a, Diphenyldiazomethan und Fumarsäureester das 1-Pyrazolin 88b (siehe Tab. 10). Dyatkin und Mochalina (Lit. 127) isolierten das 1-Pyrazolin 115 aus 2-Diazo-1.1.1-trifluoräthan und Acrylsäureäthylester in Petroläther bei -10^0. Auch das 1-Pyrazolin aus Diazoäthan und β-t-Butyl-acrylsäureester war isolierbar (Lit. 128).



Typ A: R = H

Typ B: R ≠ H



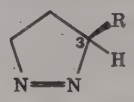
68a: R = H

115: R = CF_3

68a ließ sich bei 50^0 unter vermindertem Druck destillieren (Lit. 86). Durch Erhitzen oder in polaren Lösungsmitteln wurde die bei Raumtemp. langsame Isomerisierung von 68a und 115 erheblich beschleunigt. Diazomethan lagerte Mesityloxid zum 1-Pyrazolin an (Lit. 129). Bei der Umsetzung von Zimtsäurechlorid mit überschüss. Diazomethan bei 25^0 entstand 3-Diazoacetyl-4-phenyl-1-pyrazolin, das sich in 10 Tagen bei 25^0 zum 2-Pyrazolin umlagerte (Lit. 85, 130). Das 1-Pyrazolin aus Naphthochinon und Diazomethan isomerisierte in ätherischer Suspension zum 2-Pyrazolin (Lit. 131). Aus der Addition von Diazomethan an Acrolein und Zimtaldehyd wurden Gemische aus 1- und 2-Pyrazolinen isoliert (Lit. 132).

v. Alphen (Lit. 96) erhielt aus Diphenyldiazomethan und Maleinsäureanhydrid das 1-Pyrazolin 90b. Auch bei der Addition von Diphenyldiazomethan und Diazofluoren an N-substituierte Maleinsäureimide entstanden isolierbare 1-Pyrazoline (Lit. 133). Daß Baltzly (Lit. 98) bei der Umsetzung von ungereinigten Diaryldiazomethanen mit Maleinsäureanhydrid bei 25° nur 2-Pyrazoline isolieren konnte, weist wieder auf ein Katalysephänomen.

b. 1-Pyrazoline aus unkonjugierten Alkenen, Butadienen und Styrolen:



Typ C: R = H, Alkyl, Vinyl, Aryl

Bei 1-Pyrazolinen des Typs C besitzen die zur NN-Doppelbindung benachbarten C-H eine wesentlich geringere Acidität als in den 1-Pyrazolinen des Typs A. 3-Vinyl- und 3-Aryl-1-pyrazoline können meist bei Temperaturen bis 100° ohne Isomerisierung destilliert werden. Das Cycloaddukt 29a aus Phenyldiazomethan und Norbornen destilliert bei 130° im Hochvakuum unzersetzt. Ohne ausreichend aciden Wasserstoff am C-3 vollzieht sich die Isomerisierung zu 2-Pyrazolinen unter Säurekatalyse, wohl mit einer N-Protonierung einsetzend.

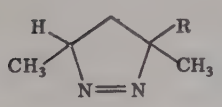
C. Substituenteneinflüsse auf die Thermolysegeschwindigkeit

Bisher fehlt eine systematische Studie über den Einfluß von Substituenten auf die Thermolysegeschwindigkeit der 1-Pyrazoline. Der folgende Abschnitt gibt einige Faustregeln. Zusammen mit dem vorausgehenden Abschnitt B liefert er eine Erklärung der präparativen Resultate, die bei der Umsetzung von Diazoalkanen mit Alkenen erzielt wurden (Kap. III).

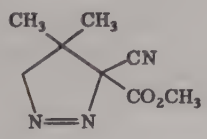
Bei der Stickstoffabspaltung aus 1-Pyrazolinen, die zu Cyclopropanen führt, wird die Zwischenstufe des Trimethylens durchlaufen (Lit. 12, 135-138). Die Annahme (Lit. 138, 139), daß der Bruch der beiden CN-Bindungen gleichzeitig erfolgt, ist nicht gesichert. Es mehren sich mechanistische Befunde, die, zumindest bei offenkettigen Azoalkanen, einen zweistufigen Zerfall verlangen.

Die Aktivierungsparameter der Thermolyse des 1-Pyrazolins wurden von Crawford et al. (Lit. 135) zu $\Delta H^{\ddagger} = 41.4$ kcal/mol (bzw. $E_A = 42.4$ kcal/mol) und $\Delta s^{\ddagger} = 11$ Clausius bestimmt. Methylgruppen in 3- und 5-Stellung des Rings vermindern die Aktivierungsenergie um je 0.7-1.4 kcal/mol (Lit. 135); die Aktivierungsentropie bleibt bemer-

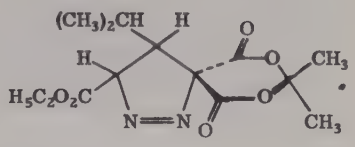
kenswert konstant. Phenyl-Substituenten fördern die Thermolyse wesentlich stärker als Methyl. Overberger (Lit. 140) fand für den Zerfall des trans-3.5-Diphenyl-1-pyrazolins E_A = 17.9 kcal/mol, das sind 25 kcal/mol weniger als beim 1-Pyrazolin selbst. Geringer ist der Einfluß zweier Phenyle am gleichen Ringkohlenstoff. Eberhard (Lit. 12) stellte fest, daß die Einführung von 2 Phenylen in die 5-Stellung des 3.3-Dimethyl-1-pyrazolins $\Delta H^{\neq}$ nur um 10-13 kcal/mol senkt; die geringere Stabilisierung der Trimethylen-Zwischenstufe resultiert vermutlich aus der mangelnden Koplanarität am Radikalzentrum. In diesem Zusammenhang sei an die nur 16 kcal/mol betragende Stabilisierungsenergie des Triphenylmethyl-Radikals (Lit. 141) erinnert. Vinyl-Substitution fördert den 1-Pyrazolin-Zerfall ähnlich wie Phenyl-Substitution. Crawford et al. (Lit. 142) fanden für 3-Vinyl-1-pyrazolin E_A = 32.2 kcal/mol, also 10 kcal/mol weniger als für den Grundkörper. Die von Mc Greer (Lit. 143) für die Thermolyse von 116 angegebene Halbwertszeit zeigt, daß auch die Carbonester-Gruppe stark zerfallsfördernd wirkt. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsentropie einen geringen, positiven Wert besitzt +), errechnet man aus $t_{1/2}$ = 29 min (bei 100° in Tetralin) $\Delta H^{\neq} \simeq$ 29 kcal/mol. Der Vergleich mit 117 (E_A = 39.0 kcal/mol; Lit. 135) zeigt, daß die Carbonester-Gruppe wesentlich stärker aktiviert als Methyl; ihr fördernder Einfluß steht nur wenig hinter dem von Phenyl und Vinyl zurück. Für das 1-Pyrazolin 118 schätzt man aus $t_{1/2}$ = 16 min bei 53° (Lit. 144) $\Delta H^{\neq} \approx$ 23 kcal/mol. 119, welches 3 Carbonylfunktionen in der Nachbarschaft zur NN-Doppelbindung besitzt, zerfällt mit $\Delta H^{\neq}$ = 20.7 kcal/mol und $\Delta S^{\neq}$ = +2.3 Clausius (Lit. 28).



116: R = CO_2CH_3
117: R = CH_3



118



119

Aus den Bindungsdissoziationsenergien (Trennungsenthalpien: Lit. 145) errechnet man unter Berücksichtigung der S^o-Werte der Radikale (Lit. 146a, 146b) folgende freien Stabilisierungsenergien des Methylradikals bei Einführung von Substituenten R (in kcal/mol):

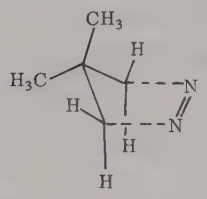
+) 1-Pyrazoline mit 3-ständigen Carbonyl-Substituenten zeigten Zerfallsentropien $\Delta S^{\neq}$ = 2.2-2.6 Clausius (Lit. 12, 28).

R = CH_3	CO_2R	C_6H_5	$CH{=}CH_2$
7	9 a)	18	15

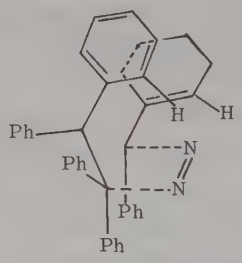
a) 70 % der Stabilisierungsenergie von $H_2\dot{C}$-CO-CH_3, siehe Lit. 146c.

Der Vergleich dieser Stabilisierungsenergien mit den oben festgestellten Einflüssen der Pyrazolin-Substituenten zeigt, daß der Übergangszustand des 1-Pyrazolin-Zerfalls energetisch noch nicht voll in Höhe der Radikal-Stabilisierungsenergie profitiert. Es fällt auf, daß der Carbonester-Einfluß mehr als $^2/_3$ des durch Phenyl ausgelösten Beschleunigungseffekts ausmacht. Möglicherweise ändert sich beim Zerfall von 1-Pyrazolinen mit 3-ständigen Carbonester- oder Nitrilgruppen die Natur der Zwischenstufe in Richtung auf ein Hybrid aus Trimethylen-Diradikal und Zwitterion (Lit. 148).

Präparative Erfahrung legt nahe, daß Substituenten am C-4 nur geringen Einfluß auf die Thermolyse-Geschwindigkeit besitzen. Nach Crawford et al. (Lit. 136) wird die Zerfallsgeschwindigkeit bei der Einführung des ersten 4-Methyls kaum verändert, sinkt mit dem zweiten jedoch um den Faktor 120 ab. Er schloß daraus, daß der Stickstoffaustritt aus einem abgebeugten Zustand des 1-Pyrazolins erfolgt und daß die über dem Ring stehende Methylgruppe die Stickstoffabspaltung sterisch behindert (120).



120



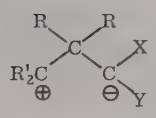
24b

Hexaphenyl-1-pyrazolin (24b) ist bei 80° in Benzol mehrere Tage beständig. In 48 Stunden bei 240-250° zerfällt es zu Tetraphenyläthylen (Lit. 67). Bei 4tägiger UV-Bestrahlung des feingepulverten 24b war keine Veränderung festzustellen. Wieder liegt es nahe, eine sterische Hinderung des Stickstoffaustritts als Ursache der erstaunlichen Thermostabilität anzunehmen.

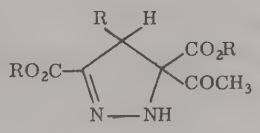
Die folgenden, empirischen Näherungsregeln gestatten die Abschätzung der Thermostabilität von 1-Pyrazolinen.

1. Methylgruppen in der 3- oder 5-Stellung senken die Aktivierungsenergie um je ca. 1 kcal/mol.
2. Carbonyl- und Nitrilgruppen in der 3- oder 5-Stellung erniedrigen die Zerfallsbarriere um 7-10 kcal/mol pro Substituent. Phenyl und Vinyl in diesen Positionen fördern den Zerfall mit 10-12 kcal/mol pro Substituent.
3. Trägt das 1-Pyrazolin 2 sperrige Substituenten am C-3 (oder C-5), so ist die beobachtete Aktivierungsbarriere um mehrere kcal/mol höher als die additiv berechnete. Auch Disubstitution der 4-Stellung bewirkt eine Verzögerung des Zerfalls.

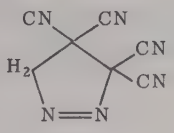
1-Pyrazoline mit bis zu 2 Carbonyl-, Nitril-, Vinyl- oder Phenyl-Substituenten in der 3- oder 5-Stellung sollten bei 0^0 isolierbar sein. Mit drei solchen Substituenten fällt die Aktivierungsenergie auf ca. 20 kcal/mol; das 1-Pyrazolin zerfällt bei Raumtemp. in Minuten oder Stunden. Diazoalkan-Cycloadditionen an polare Alkene des Typs $R_2C{=}CXY$ (X,Y = elektronen-anziehende Substituenten), für die Polansky und Schuster (Lit. 24) sowie Alguero et al. (Lit. 134) zunächst einen polaren Additionsmechanismus über das Zwitterion 121 annahmen, führen stets über die Zwischenstufe des 1-Pyrazolins (vgl. Lit. 28), das im Fall der Additionen mono- und disubstituierter Diazoalkane erwartungsgemäß (s.o., Punkt 2) thermolabil ist.
Durch Isomerisierung zu 2-Pyrazolinen können sich 1-Pyrazoline dem Zerfall entziehen. Buchner (Lit. 149) setzte Diazoessigester mit Äthyliden- und Benzyliden-acetessigester bei $30\text{-}60^0$ um und erhielt die 2-Pyrazoline 122; die Isomerisierung zu 2-Pyrazolinen verhindert hier den raschen Zerfall, wie er bei dem ähnlich substituierten 119 (S. 47) beobachtet wurde.



121



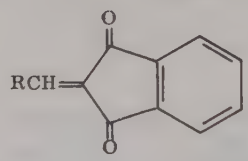
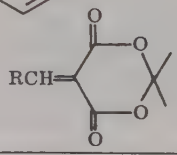
122



123

Aus Tetracyanäthylen und Diazomethan wurde das 1-Pyrazolin 123 isoliert, das in 16 Tagen bei 25^0 zum Cyclopropan zerfiel (Lit. 150). Hamelin und Carrie (Lit. 26) zeigten, daß auch Alkyliden-cyanessigsäure-Derivate mit Diazomethan bei $0-10^0$ isolierbare 1-Pyrazoline ergeben. Tab. 12 vereinigt diese und weitere Beispiele.

Tabelle 12 Metastabile, isolierbare 1-Pyrazoline aus Diazoalkanen $R-CHN_2$ und polaren Alkenen $R_2C=CXY$

$R^1R^2C=CXY$				$R-CHN_2$	Reaktions-	Lit.
R^1	R^2	X	Y	R =	temp.	
CN	CN	CN	CN	H	25^0	150
Alkyl, Phenyl	H	CN	CN	H	-45^0	151
Alkyl, Phenyl	H	CN	CO_2R	H	-30^0	151
Alkyl	Alkyl	CN	CO_2R	H	$\leq 0^0$	26,144,152
Isobutyl	H	CN	CO_2R	C_6H_5	0^0	153
Aryl	H	CN	CO_2R	H	$0-10^0$	26
Aryl	CH_3	CN	CO_2R	H	0^0	26
Phenyl	Phenyl	CN	CO_2R	H	0^0	26
Aryl	H	CN	$CONH_2$	H	$0-10^0$	26
Aryl	H	CO_2R	CO_2R	H	$0-10^0$	26
CH_3	H	CO_2R	CO_2R	H	25^0	89,101
Aryl	H	CO_2R	$COCH_3$	H	0^0	27
				H	-10^0	151
				$CO_2C_2H_5$	-40^0	28

V. Kinetik der Diazoalkan-Cycloadditionen

A. Die kinetische Methode

Die Geschwindigkeitsmessung gründete sich auf die sinkende Konzentration des Diazoalkans. Da die Additionskonstanten k_2 der 86 untersuchten Cycloadditionen sich über 8 Zehnerpotenzen erstreckten, mußten verschiedene Meßmethoden angewendet werden.

Bei schnellen Reaktionen mit Halbwertszeiten von 2-20 min wurden die thermostatisierten Lösungen der Reaktionspartner im thermostatisierten Küvettenraum eines UV-Spektrometers in einer 5-cm-Küvette vereinigt und die Extinktionsabnahme des langwelligen Absorptionsmaximums der Diazoverbindung (Tab. 1) verfolgt ("spektroskopische Methode"). Bei Reaktionen mit Halbwertszeiten von 20-200 min wurden die Lösungen der Reaktionspartner im thermostatisierten Kolben gemischt. Zu definierten Zeiten wurden Proben entnommen und ihre Extinktion festgestellt.
Langsame Cycloadditionen mit Halbwertszeiten von 4 Stdn. bis zu einigen Wochen wurden durch volumetrische Bestimmung des Stickstoffs verfolgt, den das noch nicht umgesetzte Diazoalkan enthält. Zu diesem Zweck wurden Proben entnommen, die mit Säure zersetzt wurden. Der entwickelte Stickstoff wurde in einer Meßbürette aufgefangen ("volumetrische Methode"). Dieselbe Methode wurde auch für die Titerbestimmung der Diazoalkan-Lösungen verwendet.
In Einzelfällen wurden zwei weitere Methoden angewendet. Bei der "Titrationsmethode" wurde das Diazoalkan mit einer gewogenen Menge Benzoesäure o.a. zersetzt und die nicht veresterte Säure mit Lauge zurücktitriert. Bei der Umsetzung von Diazomethan mit Enaminen versagten die drei bisher beschriebenen Methoden. Die Geschwindigkeitsmessung wurde hier auf die sinkende Extinktion der infraroten Diazomethan-Absorption bei 2074 cm^{-1} gegründet ("Infrarot-Methode").

Im Reaktionssystem kommt es neben der Cycloaddition auch zum thermischen Zerfall des Diazoalkans (Kap. II C). Die experimentelle Bruttokonstante muß daher um den Betrag des Diazoalkan-Eigenzerfalls korrigiert werden:

$$k(\text{Cycloaddition}) = k_{brutto} - k(\text{Thermolyse}) \qquad (1)$$

Bei langsamen Cycloadditionen wurden 10 Äquivv. des Dipolarophils eingesetzt und die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung bestimmt. Durch Subtraktion der betreffenden Thermolysekonstante, die ebenfalls erster Ordnung ist (siehe S. 7f), erhält man nach Gl. (1) die Cycloadditionskonstante pseudoerster Ordnung. Bei schnellen Cycloadditionen war diese Korrektur entbehrlich.

Bei den Umsetzungen von Diazomethan und kernsubstituierten Phenyldiazomethanen verlief die Cycloaddition fast ausnahmslos um mehr als zwei Zehnerpotenzen schneller als die konkurrierende Thermolyse. Es genügte daher, Näherungswerte von k(Thermolyse) zu messen.

Nur bei den langsamsten Cycloadditionen machte der Anteil der Thermolyse 1% der observablen Bruttokonstante aus; hier wurde k_{brutto} korrigiert.

Auch bei den meisten kinetischen Versuchen mit Diphenyldiazomethan war die Thermolyse langsamer als die Cycloaddition. Lediglich bei den Reaktionen mit 1.1-Diphenyläthylen trans-Piperylen, 1-Methoxy-butadien, 1-Dimethylamino-butadien, 1-Hexen, 1-Hexin war der Eigenzerfall des Diazoalkans von ähnlicher Geschwindigkeit, so daß die Berücksichtigung von k(Thermolyse) erforderlich war. Eine Korrektur der k_{brutto}-Werte wurde stets vorgenommen, wenn der Diazoalkan-Zerfall zu mehr als 0.5% beteiligt war.

Die Aktivierungsenthalpie der Thermolyse ist normalerweise höher als die der Diazoalkan-Cycloaddition. Durch eine Senkung der Temperatur wird die Cycloaddition weniger stark verlangsamt als die Thermolyse. Es empfiehlt sich also, die Temperatur so niedrig zu halten, daß der thermische Zerfall der Diazoverbindung weitgehend unterdrückt wird. Die Cycloadditionen des Diazomethans und der Aryldiazomethane wurden daher bei 25^0 durchgeführt; Diphenyldiazomethan wurde wegen der geringeren Geschwindigkeit der Cycloadditionen bei 40^0 zur Reaktion gebracht.

Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans (3) an Alkene und Alkine wurden bereits von Stangl (Lit. 154), Sturm (Lit. 155) und Jung (Lit. 10) im Münchner Arbeitskreis kinetisch untersucht. In einer kritischen Diskussion (Lit. 156) wurden Fehler nachgewiesen, die die Messung sehr schneller Reaktionen ($k_2 > 10^{-2}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) und sehr langsamer Reaktionen ($k_2 < 10^{-5}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) betrafen; der größte Teil der in zwei Kurzmitteilungen (Lit. 13, 157) publizierten Daten fällt nicht in diese Geschwindigkeitsbereiche.

Sehr schnelle Reaktionen:

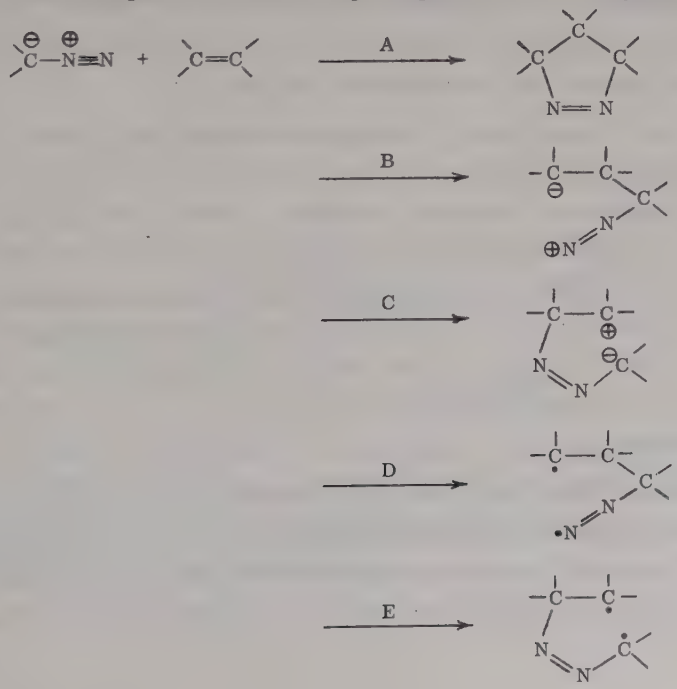
Die von Stangl und Sturm gewählte volumetrische Methode erfordert eine Diazoalkan-Konzentration von mindestens 0.04 mol/l. Bei dieser Konzentration verlaufen die Cycloadditionen von 3 an reaktive Dipolarophile mit Halbwertszeiten von 4-40 min. In dieser Zeit lassen sich auch bei schnellem Arbeiten zu wenige Messungen machen. Die Überprüfung von vier der von Stangl und Sturm gemessenen Additionskonstanten ergab Abweichungen bei Acetylendicarbonsäureester (+27 %) und Maleinsäureanhydrid (-26 %).

Sehr langsame Reaktionen:

Stangl und Sturm berücksichtigten die begleitende Thermolyse nicht und erhielten zu hohe k_2-Werte. Zwei der Additionskonstanten wurden kontrolliert und als zu hoch befunden: 1.1-Diphenyläthylen +140 %, 1-Hexin +60 %.

B. Mechanistische Alternativen und Kriterien

Bei der Reaktion eines 1.3-Dipols mit einer ungesättigten Verbindung nach dem Schema 3 + 2 ⟶ 5 steht bezüglich des Reaktionswegs ein ganzes Band von Möglichkeiten offen.



Einem synchronen Verlauf (Weg A) stehen zwei zweistufige, polare Wege (B und C) und zwei ebenfalls zweistufige, radikalische Wege (D und E) gegenüber. Welche Kriterien bieten eine Unterscheidung (vgl. Lit. 158, 159)?

1. Als Folge der gleichzeitigen Schließung von zwei neuen σ-Bindungen verlaufen Mehrzentren-Cycloadditionen unter Konfigurationserhaltung in den Komponenten. Bei zweistufigen Cycloadditionen hängt der stereochemische Ablauf von den relativen Geschwindigkeiten der Rotation und der Cyclisierung in der Zwischenstufe ab. Zweistufige Cycloadditionen können stereospezifisch ablaufen, wenn der Ringschluß wesentlich schneller ist als die Rotation. Stereospezifität ist eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Mehrzentren-Cycloaddition.

2. Polare Zwischenstufen sind besonders dann in Betracht zu ziehen, wenn ihre Ladungen durch elektronische Substituenteneffekte ausreichend stabilisiert werden können. Wenn zwitterionische Zwischenstufen endergonisch gebildet werden, ist in den dazugehörigen Übergangszuständen die Ladungstrennung weit fortgeschritten (Hammond-Prinzip, Lit. 160). Bei zweistufig-polaren Cycloadditionen wird ein hoher Einfluß der Substituenten auf die Geschwindigkeitskonstante beobachtet. Mehrzentren-Cycloadditionen können große bis kleine Substituenteneffekte zeigen; die MO-Störungstheorie (Kap. VI) vermittelt ein Verständnis dieses Phänomens. Allein auf die Substituenteneffekte wird man daher keine sichere Unterscheidung gründen können.

3. Geschwindigkeitskonstante und Orientierung der Mehrzentren-Cycloadditionen können von sterischen Substituenteneffekten zeugen. Deren Einfluß ist um so größer, je höher die Anforderungen an Ordnung und Orientierung im Übergangszustand sind, je höher der Raumbedarf der Komponenten ist und je geringer die intermolekularen Abstände im aktivierten Komplex sind. Zweistufige Cycloadditionen unterliegen geringeren sterischen Anforderungen, da im aktivierten Komplex nur eine einzige Bindung geschlossen wird. Die sterischen Substituenteneffekte bei Mehrzentren-Cycloadditionen, denen bisher große Bedeutung beigemessen wurde (Lit. 13, 19, 23, 163), sind nicht quantitativ zu fassen.

4. Der Unterschied der Solvatationsenergie von Reaktanten und Übergangszustand bestimmt Richtung und Größe des Lösungsmitteleinflusses. Bei der Bildung des Zwitterions im Zuge einer zweistufig-polaren Cycloaddition sollten polare Lösungsmittel die Aktivierungsenergie des ersten Schrittes senken. Um die Größenordnung des Solvens-

effekts abzuschätzen, bedarf es der Kenntnis der Dipolmomente der Reaktanten. Die zwitterionische Zwischenstufe ist stärker solvatisiert als die Übergangszustände von Dissoziation und Cyclisierung (Abb. 12). Die zweistufig-polare Cycloaddition von p-Methoxy-styrol an Tetracyanäthylen wird beim Übergang von Cyclohexan zu Acetonitril um $6 \cdot 10^4$ beschleunigt (Lit. 164). Viel geringer ist der Solvenseinfluß bei radikalisch-zweistufigen Cycloadditionen. Die radikalische Addition von Acrylnitril an 1.1-Dimethylallen wird beim Übergang von Cyclohexan zu Dimethylsulfoxid um weniger als 2 beschleunigt (vgl. Lit. 159). Eine vergleichbar geringe Abhängigkeit der RG von der Solvenspolarität beobachtet man bei Mehrzentren-Cycloadditionen. Für verschiedene 1.3-Dipolare Cycloadditionen variieren die Additionskonstanten beim Wechsel des Solvens im Bereich von $^1/_6$ bis 10 (Lit. 23).

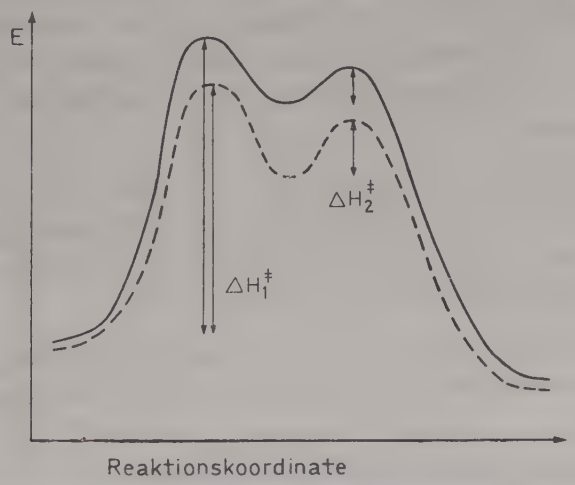


Abb. 12 Lösungsmitteleinfluß auf die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ bei zweistufigen Cycloadditionen für $\Delta H_1^{\ddagger} > \Delta H_2^{\ddagger}$

unpolares, -------- polares Lösungsmittel

5. Die Orientierung der Komponenten im Cycloaddukt wird bei polar-zweistufigem Ablauf von der Ladungsstabilisierung im Zwitterion determiniert. Auch radikalisch-zweistufige Cycloadditionen lassen eine "Kopf-Kopf-Orientierung" bezüglich der radikalstabilisierenden Substituenten R erwarten.

Bei Mehrzentren-Cycloadditionen entscheidet ein Wechselspiel aus sterischen und elektronischen Substituenteneffekten über die Orientierung. Während die elektronische Wirkung des Substituenten früher (Lit. 19, 165) auf die Stabilisierung von Partialladungen im Übergangszustand zurückgeführt wurde, erfaßt neuerdings die MO-Störungstheorie die Regiochemie wesentlich besser.

6. Mehrzentren-Cycloadditionen besitzen stark negative Aktivierungsentropien bei mäßigem Enthalpiebedarf. Solche Aktivierungsparameter sind notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für einen synchronen Reaktionsablauf; auch zweistufig-polare Cycloadditionen zeigen als Folge der Elektrostriktion des Solvens große, negative Aktivierungsentropien.

7. Zwischenstufen besitzen im Gegensatz zu Übergangszuständen endliche Lebensdauer; sie sind daher Ort potentieller Verzweigung des Reaktionsgeschehens und können durch konkurrierende Prozesse wie Abfangreaktionen, Umlagerungen, Rotation oder direkt durch Spektroskopie nachgewiesen werden.

Die Erfahrung gebietet, sich nie mit nur einem der genannten Kriterien zu begnügen; erst deren Summierung führt zu ausreichender Sicherung des Reaktionswegs.

C. Lösungsmittelabhängigkeit der Additionsgeschwindigkeit

Die Cycloadditionen des Phenyldiazomethans an Norbornen und Acrylsäure-äthylester vollzogen sich zu über 90% und waren daher für die kinetische Untersuchung geeignet. Zur Messung der Geschwindigkeitskonstante wurde bei den Cycloadditionen an Norbornen die volumetrische Methode und bei denen an Acrylsäureester die spektroskopische Methode verwendet. Tab. 13 gibt die Mittelwerte von Doppelmessungen.

Tabelle 13 Solvenseinfluß auf die Additionskonstante des Phenyldiazomethans an Acrylsäureester und Norbornen bei 25°

Nr.	Lösungsmittel	E_T [kcal/mol]	Acrylester $k_2 \cdot 10^2$ [l/mol · s]	Norbornen $k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]
1	Cyclohexan	31.2	4.14	9.52
2	Tetrachlorkohlenstoff	32.5	3.80	7.11
3	Benzol	34.5	6.42	8.33
4	1.4-Dioxan	36.0	6.12	7.83
5	Essigsäure-äthylester	38.1	5.00	6.47
6	Pyridin	40.2	9.91	8.34
7	Benzonitril	42.0	10.9	10.1
8	Dimethylformamid	43.8	13.1	8.94
9	Acetonitril	46.0	10.0	8.38
10	n-Butanol	50.2	23.2	10.7
11	N-Methylformamid	54.1	20.5	11.8
12	Methanol	55.5	22.1	9.33

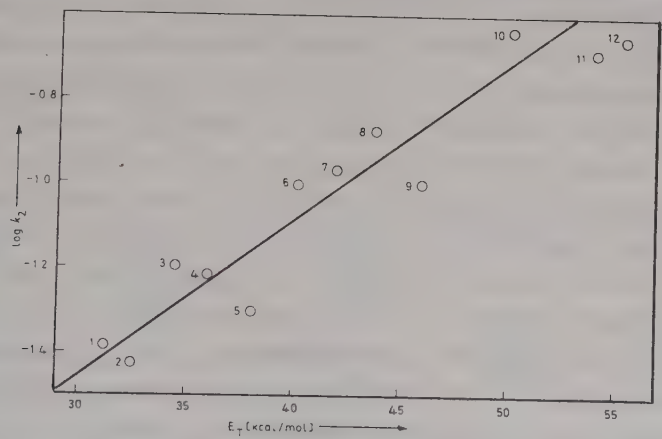


Abb. 13 Abhängigkeit des log k_2 der Cycloaddition von Phenyldiazomethan an Acrylsäureester vom Parameter E_T der Solvenspolarität; die Zahlen beziehen sich auf Tab. 13

Die Geschwindigkeit der Phenyldiazomethan-Cycloaddition an Norbornen hängt nicht von der Solvenspolarität ab, während die der Acrylester-Addition um den Faktor 5 zunimmt, wenn man von Cyclohexan zu Methanol übergeht. Abb. 13 zeigt für die Addition an Acrylester eine leidlich lineare Beziehung zwischen log k_2 und dem empirischen Parameter E_T (Lit. 166) der Solvenspolarität auf. Definiert man die Empfindlichkeit gegenüber der Polaritätsänderung als

$$R_E = \Delta \log k_2 / \Delta E_T$$

so ergibt sich ein R_E-Wert von nur +0.04 für diese Cycloaddition. Bei den zweistufig-polaren Cycloadditionen des Tetracyanäthylens an Enoläther wurde R_E = 0.28 -0.31 gefunden (Lit. 167).

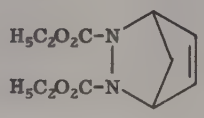
Einen nur geringen Solvenseinfluß auf die RG beobachtet man auch bei Cycloadditionen des Diazomethans an Styrol und Acrylsäureester (Tab. 14). Die Geschwindigkeit der Diphenyldiazomethan-Addition an Tetracyanäthylen wird beim Übergang vom unpolaren Cyclohexan zum polaren Acetonitril sogar um den Faktor 5 verlangsamt. Dieser negative Solvenseffekt ist natürlich mit einem zweistufig-polaren Ablauf unvereinbar.

Tabelle 14 Lösungsmitteleinfluß auf die Additionskonstanten weiterer Diazoalkan-Cycloadditionen

Diazoalkan	Dipolarophil	Lösungsmittel	E_T [kcal/mol]	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]
Diazomethan (25°)	Styrol	Äther	34.6	10.7
		DMF	43.8	44.5
Diazomethan (25°)	Acrylsäure-äthylester	Toluol	33.9	29 000 a)
		THF	37.4	23 000 b)
		DMF	43.8	124 000
Diphenyldiazomethan (40°)	Tetracyanäthylen	Cyclohexan	31.2	250 000
		DMF	43.8	190 000
		Acetonitril	46.0	53 000

a) Lit. 15; b) Lit. 16

Die geringen Solvenseffekte, die bei Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans und des Diazoessigesters an das Norbornen-Derivat 124 beobachtet wurden (Lit. 13), fügen sich gut in das allgemeine Bild einer nur unbedeutenden Ladungstrennung im Aktivierungsprozeß der Diazoalkan-Cycloaddition ein.



124

D. Aktivierungsparameter

Für jede der Cycloadditionen der Tab. 15 wurde die Additionskonstante bei 3-6 Temperaturen gemessen. Die hohe Geschwindigkeit der Cycloaddition von Diazomethan an Acrylsäureester zwang zu Messungen bei tiefer Temperatur (-51.3° bis -20.4°). Die k_2-Werte bei 40° unterscheiden sich um mehr als 5 Zehnerpotenzen. Diese großen Unterschiede leiten sich hauptsächlich aus Änderungen der Aktivierungsenthalpie her; die Aktivierungsentropien zeigen nur geringe Schwankungen um einen Mittelwert von $\Delta s^{\neq}$ = -31 Clausius. Cycloadditionen an sterisch anspruchsvolle Komponenten (Norbornen, Diphenyldiazomethan) besitzen nahezu gleiche Entropiewerte wie solche an weniger anspruchsvolle Komponenten (Acrylsäureester, 1-Phenylbutadien, Diazomethan). Die stark negativen Werte der Entropie spiegeln weniger die sterischen Substituenteneffekte als die entropisch ungünstige Geometrie des Übergangszustands: die Komponenten müssen zur Orbitalüberlappung eine relativ streng definierte, räumliche Lage einnehmen. Die Aktivierungsentropien von fünfzig 1.3-Dipolaren Cycloadditionen (Lit. 15, 19, 168-174) und sechzig Diels-Alder-Reaktionen (Lit. 161, 175) lassen keine Beziehung zum Raumanspruch der Komponenten erkennen [a]; der obigen Beobachtung scheint allgemeine Bedeutung zuzukommen. Es ist anzunehmen, daß sich das Überwinden sterischer Behinderungen in einem bereits hochgeordneten Übergangszustand nicht mehr im Entropieglied niederschlägt. Das "Durchstehen" der van-der-Waals-Kollision von raumbeanspruchenden Substituenten erfordert stattdessen ein Mehr an Enthalpie.

---

a) Die Fehlergrenzen der Aktivierungsentropien entsprechen normalerweise Energiebeträgen von 0.6-1.5 kcal/mol.

Tabelle 15 Aktivierungsparameter der Cycloadditionen von Diazoalkanen an Alkene

Diazoalkan	Dipolarophil	$k_2 \cdot 10^5$ (40°) [l/mol · s]	$\Delta H^{\ddagger}$ [kcal/mol]	$\Delta S^{\ddagger}$ [Clausius]	Zahl der Versuche
CH_2N_2	Äthylacrylat	216 000*	7.5 ± 0.4	-33 ± 2	5
C_6H_5-CHN_2	Äthylacrylat	27 300*	9.3 ± 0.7	-31 ± 2	6
$(C_6H_5)_2CN_2$	Äthylacrylat	812	10.8 ± 0.6	-34 ± 2	5
CH_2N_2	Norbornen	66.0*	13.2 ± 0.9	-31 ± 3	3
C_6H_5-CHN_2	Norbornen	31.1*	14.4 ± 0.9	-28 ± 3	5
$(C_6H_5)_2CN_2$	Norbornen	3.83	14.3 ± 1.0	-33 ± 3	5
CH_2N_2	1-Phenyl-butadien	68.1	13.8 ± 0.8	-29 ± 2	3
$(C_6H_5)_2CN_2$	1-Phenyl-butadien	0.58*	16.1 ± 0.8	-31 ± 2	4

* extrapoliert aus den Aktivierungsdaten

E. Elektronischer Einfluß des Diazoalkan-Substituenten

Tab. 16 enthält eine Gegenüberstellung der k_2-Werte von Cycloadditionen kernsubstituierter Phenyldiazomethane an Acrylsäure-äthylester und Norbornen. Acrylsäureester als Vertreter der elektronenarmen Alkene nimmt p-Dimethylamino-phenyldiazomethan fast 100mal rascher auf als p-Cyan-phenyldiazomethan. Diese Reihenfolge kehrt sich auch beim elektronenreichen Dipolarophil Norbornen nicht um; p-Dimethylamino-phenyldiazomethan wird hier allerdings nur 14mal schneller addiert als p-Cyan-phenyldiazomethan. Der Einfluß der Kernsubstituenten bei den Cycloadditionen an Acrylsäureester entspricht größenordnungsmäßig dem bei Arylazid-Additionen an Maleinsäureanhydrid beobachteten (Lit. 170); Arylazid-Additionen an Norbornen zeigen dagegen einen umgekehrten Substituenteneinfluß (Donatorsubstituenten am Kern wirken reaktionshemmend).

Tabelle 16 Additionskonstanten k_2 der Cycloadditionen von Aryldiazomethanen an Acrylsäure-äthylester und Norbornen bei 25° in DMF

R =	Acrylester $k_2 \cdot 10^2$ [l/mol · s]	Norbornen $k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]	k (Acrylester) / k (Norbornen)
(p-NO_2) a)	(3.91)	(2.55)	(154)
p-CN	1.25	3.39	369
m-Cl	5.98	7.02	852
p-Cl	7.99	8.57	932
H	13.1	8.94	1470
m-CH_3	14.3	9.41	1520
p-CH_3	22.2	12.6	1760
p-OCH_3	46.3	19.3	2400
p-$N(CH_3)_2$	122	48.2	2530
ρ (Hammett) =	- 1.7	- 0.9	
ρ (Brown) =	- 0.8	- 0.4	

a) in Benzol

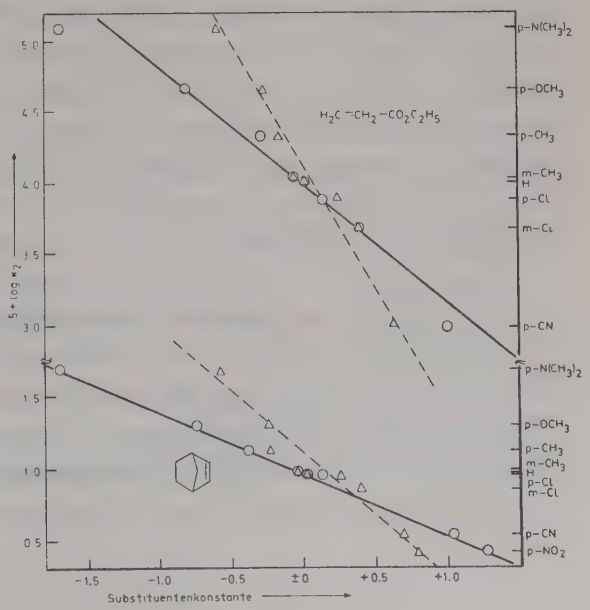
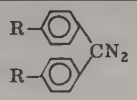
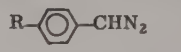


Abb. 14

Beziehung von log k_2 der Aryldiazomethan-Additionen an Acrylsäureester (oben) und Norbornen (unten) zu den Substituentenkonstanten σ (Δ) bzw. σ^+ (○).

Die log k_2-Werte der Aryldiazomethan-Additionen an Acrylsäureester und Norbornen stehen in einer leidlich linearen Beziehung zu σ (Lit. 176) und zu σ^+ (Lit. 177). Die geringen ρ-Werte sprechen gegen einen zweistufig-polaren Additionsmechanismus. Reaktionen, die mit hoher Ladungstrennung verbunden sind, besitzen wesentlich größere ρ-Werte; so wurde für die Solvolyse des α,α-Dimethylbenzylchlorids $\rho = -4.6$ beobachtet (Lit. 178). Auch die Tatsache, daß die Cycloadditionen an Norbornen einen negativen ρ-Wert besitzen, spricht gegen den Zwitterion-Weg. Norbornen als nucleophiler Dipolarophil ist nämlich nicht imstande, eine vom Diazoalkan übernommene, negative Ladung zu stabilisieren.

Tabelle 17 Additionskonstanten k_2 der Cycloadditionen von Aryldiazomethanen an Norbornen bei 25° in DMF

R =	 R' =	$k_2 \cdot 10^5$ [1/mol · s]	 R =	$k_2 \cdot 10^5$ [1/mol · s]	$\frac{k(Ar\text{-}CHN_2)}{k(Ar_2CN_2)}$
p-NO_2	p-NO_2	0.41			
p-NO_2	H	0.61	p-NO_2	(2.55) a)	4
p-Cl	p-Cl	1.42			
p-Cl	H	1.28	p-Cl	8.57	7
H	H	1.13	H	8.94	8
p-OCH_3	H	1.68	p-OCH_3	19.3	12
p-OCH_3	p-OCH_3	2.93			
p-$N(CH_3)_2$	p-$N(CH_3)_2$	(2.75) b)			

a) in Benzol; b) in Cyclohexan

Tab. 17 lehrt, daß Kernsubstituenten im Diphenyldiazomethan die Additionskonstante weniger beeinflussen als solche im Phenyldiazomethan. Die Phenylkerne der Diaryldiazomethane sind nicht koplanar sondern propellerartig verdreht. Die verminderte Überlappung zwischen den π-Systemen der Arylreste und der CNN-Gruppe muß eine verminderte Fortleitung elektronischer Substituenteneffekte bewirken. Die Additionskonstanten der Diaryldiazomethane ergeben keine lineare Hammett-Beziehung.

Nach Tab. 18 ist der Einfluß der direkt am Diazomethan-Kohlenstoff gebundenen Substituenten sehr groß. Diazomethan addiert sich 8 300mal rascher an Acrylester als Diazoessigester. Bei der Addition an Norbornen geht der Vorzug des Diazomethans auf 180 zurück. Der erste Phenylrest im Diazomethan löst eine geringere Anhebung der freien Aktivierungsenergie aus als der zweite.

Tabelle 18 Additionskonstanten k_2 von Diazoalkan-Cycloadditionen an Acrylsäureäthylester und Norbornen bei 40^0 in DMF

Diazoalkan	Acrylester $k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]	Norbornen $k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]	$\frac{k_2 \text{ (Acrylester)}}{k_2 \text{ (Norbornen)}}$
Diazomethan	216 000	66.0	3 270
Phenyldiazomethan	27 300	31.1	878
Diphenyldiazomethan	812	3.83	185
Diazoessigsäureäthylester	25.9	0.36	72

F. Elektronischer Einfluß des Dipolarophil-Substituenten

Substituenteneinflüsse im Dipolarophil sind bereits gut untersucht. Huisgen et al. (Lit. 13) stellten bei Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans fest, daß konjugierte Substituenten die dipolarophile Aktivität des Äthylens in der Folge $CO_2C_6H_5 > CO_2C_2H_5 > CN > COCH_3 > C_6H_4\text{-}NO_2\text{-}p > C_6H_5$ erhöhen. Nach Jung (Lit. 10) folgen die Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans an p-substituierte Styrole einer Hammett-Beziehung mit $\rho = +1.2$. Kadaba und Colturi (Lit. 17) fanden mit $\rho = +1.3$ einen etwas größeren Einfluß der Kernsubstituenten bei Diazomethan-Cycloadditionen an kernsubstituierte Styrole. Eine von Raab (Lit. 179) begonnene kinetische Studie ließ vermuten, daß auch die Diphenyldiazomethan-Cycloadditionen an 1-substituierte Butadiene einer Hammett-Beziehung gehorchen.

Die kinetischen Untersuchungen dieser Arbeit galten besonders den Cycloadditionen des Diazomethans; außer den kernsubstituierten Styrolen wurden bisher nur Acrylester und drei substituierte Acrylester untersucht (Lit. 15, 16).

1. Substituierte Styrole

Die kinetischen Versuche mit Diazomethan wurden nach der spektroskopischen Methode durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden unter Stickstoff gehalten und mit N-Phenyl-β-naphthylamin stabilisiert. Die spektroskopisch ermittelten k_2-Werte (Tab. 19A, erste Zahlenkolonne) stimmen einigermaßen mit den nach der Titrationsmethode gewonnenen k_2-Werten von Kadaba und Colturi überein. Ein Vergleich der ρ-Werte zeigt, daß der Einfluß der Substituenten im Styrol bei Diazomethan-Cycloadditionen stärker zur Geltung kommt als bei denen des Diphenyldiazomethans.
Die k_2-Werte der Tab. 19B widerlegen den von Firestone (Lit. 20, 21) vorgeschlagenen Radikalmechanismus. Beim Übergang von Styrol zu 1.1-Diphenyläthylen wird die Additionskonstante um den Faktor 11 vermindert, obwohl der zusätzliche Phenylsubstituent einen Beitrag zur Resonanzstabilisierung des Diradikals leisten müßte. Die Diazomethan-Cycloaddition an trans-Stilben verläuft zu > 95% stereospezifisch; auch dies spricht gegen eine radikalische Zwischenstufe.

Als Ursache für die im Vergleich zum Styrol verminderte Reaktivität des 1.1-Diphenyläthylens kommt eine sterische Planaritätsstörung in Frage, wie sie bereits für Diphenyldiazomethan (S. 62) diskutiert wurde. Zwischen Diphenyldiazomethan und Phenyldiazomethan besteht ein ähnlicher Aktivitätsunterschied wie zwischen 1.1-Diphenyläthylen und Styrol.

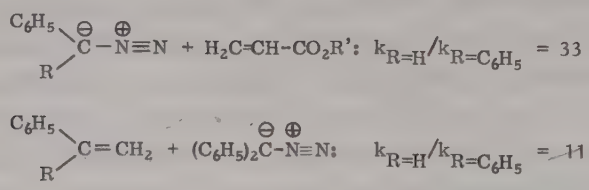


Tabelle 19 Additionskonstanten k_2 (in $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) der Cycloadditionen des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans an kernsubstituierte Styrole (A) und Styrol-Derivate (B) in DMF

A. $R-C_6H_4-CH=CH_2$ R =	Diazomethan $k_2 \cdot 10^5$ bei 25^0		Diphenyldiazomethan $k_2 \cdot 10^5$ bei 40^0
		(Lit. 17)	(Lit. 10)
p-OCH_3	15.0	(20.2)	(0.55)
p-CH_3	27.4	(26.0)	(1.20)
H	44.5	(42.7)	(1.23)
p-Cl	99.7	(77.5)	(1.74)
m-Cl	-	(150)	-
m-NO_2	-	(370)	-
p-NO_2	-	-	(9.38)
ρ (Hammett) =	+1.5	(+1.3)	(+1.2)

B. $C_6H_5-C(R)=CH-R'$ R =	R' =	Diazomethan $k_2 \cdot 10^5$ bei 25^0	Diphenyldiazomethan $k_2 \cdot 10^5$ bei 40^0
H	NC_4H_8	0.03	-
H	$CH(CH_3)_2$	0.29	-
H	C_6H_5	1.01	-
C_6H_5	H	-	0.11
H	H	44.5	1.23 a)
H	$CO_2C_2H_5$	264 b)	1.25 c)

a) Lit. 10; b) Methylester; c) Lit. 13

2. Substituierte Butadiene

Die Additionskonstanten wurden nach der volumetrischen Methode bestimmt. Wegen der oft langen Realtionszeiten und der Polymerisationsneigung einiger Butadiene (z.B. 1-Dimethylamino-butadien) wurden die kinetischen Versuche mit peinlich gereinigten Reagenzien in Gegenwart von N-Phenyl-β-naphthylamin als Inhibitor durchgeführt.

Reine trans-1-substituierte Butadiene sind in einigen Fällen nicht leicht zugänglich. Die kinetischen Untersuchungen mit 1-Cyan-, 1-Acetoxy- und 1-Methoxy-butadien wurden mit cis-trans-Isomerengemischen bekannter Zusammensetzung ausgeführt. Dies, zusammen mit den mäßigen Addukt-Ausbeuten, zwingt zur Reserve bei der Interpretation der kinetischen Resultate.

1-Substituierte Butadiene addieren das Diazoalkan stets an der 3.4-Doppelbindung (Lit. 11); sterische Einflüsse des 1-Substituenten kommen daher - zumindest bei den trans-konfigurierten Butadienen - nicht zum Zuge. Tab. 20 zeigt, daß elektronen-anziehende Substituenten am Butadien beschleunigend wirken und elektronen-abgebende hemmend. Butadien-1-carbonsäureester addiert Diazomethan 43 000mal schneller als 1-Dimethylaminobutadien. Die log k_2-Werte stehen in einer linearen Beziehung zu σ_p mit der Reaktionskonstanten $\rho = +4.3$. Entsprechend dem geringeren Abstand zwischen Substituenten und reagierender Doppelbindung ist die Substituentenwirkung bei den Butadienen weit weniger gedämpft als bei den p-substituierten Styrolen ($\rho = +1.5$ in Tab. 19). Wie bei den letzteren, so erweist sich auch hier Diphenyldiazomethan weniger selektiv als Diazomethan. Der 1 900fache Geschwindigkeitsvorzug des Butadien-1-carbonsäureesters vor 1-Methoxy-butadien bei der Diazomethan-Addition schrumpft auf 140 bei der Diphenyldiazomethan-Addition.
Auch die Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans an 2-substituierte Butadiene erfolgen an der 3.4-Doppelbindung. Einzig die Addition an Isopren ergibt 12 % des 1.2-Addukts neben 88 % des 3.4-Addukts (Lit. 11). Die Additionskonstanten der 3.4-Doppelbindung stehen in keinem klaren Verhältnis zum van der Waals-Radius der 2-Substituenten, sondern spiegeln deren induktiven Effekt wider. Nach Abb. 15 stehen die log k_2-Werte in einer linearen Beziehung zu den induktiven Substituentenkonstanten von Taft (Lit. 180).

Tabelle 20 Additionskonstanten k_2 der Cycloadditionen des Diazomethans (1) und des Diphenyldiazomethans (3) an monosubstituierte Butadiene in DMF

1 + R-CH=CH-CH=CH_2 (25°)		3 + R-CH=CH-CH=CH_2 (40°)		3 + H_2C=C(R)-CH=CH_2 (40°)	
R =	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]	R =	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]	R =	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]
-	-	CN (98 % cis + 2 % trans)	33.0 a)	Cl	2.22
CO_2CH_3 (trans)	(2570) b)	CO_2CH_3 (trans)	11.4 a)	OCH_3	0.76
C_6H_5 (trans)	21.0	C_6H_5 (trans)	0.58	C_6H_5	0.71
-	-	O-$COCH_3$ (35 % cis + 65 % trans)	0.45	H	0.78
H	21.4	H	0.78	CH_3	0.25 c)
-	-	CH_3 (cis)	0.39		
CH_3 (trans)	2.43	CH_3 (trans)	0.10		
OCH_3 (41 % cis + 59 % trans)	1.34	OCH_3 (41 % cis + 59 % trans)	0.08		
$N(C_2H_5)_2$ (trans)	0.06	$N(C_2H_5)_2$ (trans)	≤ 0.01		
ρ (Hammett) = +4.3		ρ (Hammett) = +2.9		ρ (Taft) = +1.7	

a) Lit. 179; b) Die untergeordnete Bildung des Bisaddukts kann nicht ausgeschlossen werden, siehe Text; c) partielle Additionskonstante der 3.4-Doppelbindung, die Bruttoadditionskonstante ist $k_2 = 0.28 \cdot 10^{-5}$ l/ mol · sec

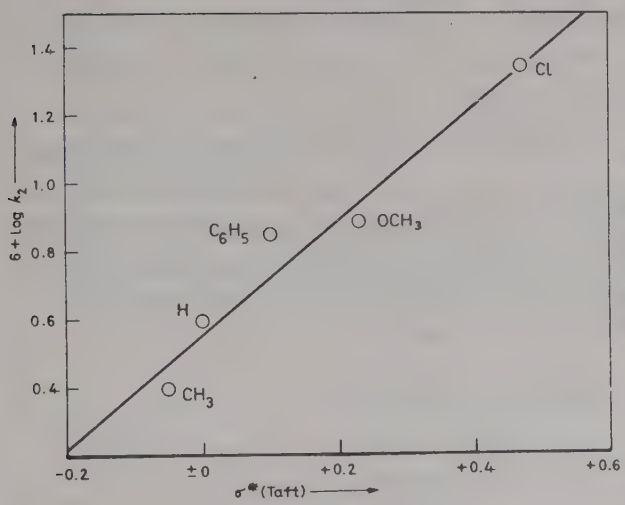


Abb. 15

Beziehung von log k_2 zu σ (Taft) für Diphenyldiazomethan-Cycloadditionen an 2-substituierte Butadiene

3. Konkurrenz der CC-Doppelbindungen bei substituierten Butadienen und Bildung von Bisaddukten

Die Konkurrenzkonstante der 1.2- und 3.4-Addition an 2-substituierte Butadiene läßt sich aus dem Verhältnis des induktiven Substituenteneffekts auf die 3.4-Doppelbindung und des mesomeren Substituenteneffekts auf die 1.2-Doppelbindung qualitativ vorhersagen. Isopren addiert Diphenyldiazomethan an der 1.2- und 3.4-Doppelbindung im Verhältnis 12 : 88 (Lit. 11). Induktiver und mesomerer Effekt der Methylgruppe wirken beide desaktivierend, so daß die Konkurrenzfähigkeit der beiden Doppelbindungen beim Isopren erhalten bleibt. Chlor und Methoxyl desaktivieren die 1.2-Doppelbindung mesomer, während die 3.4-Doppelbindung induktiv aktiviert wird. Der Reaktivitätsunterschied von 1.2- und 3.4-Doppelbindung im Chloropren und im 2-Methoxy-butadien ist daher größer als beim Isopren; 1.2-Addukte der erstgenannten Butadiene sind nicht auffindbar (Lit. 11). Phenyl verändert die Reaktivität der substituierten Doppelbindung nur unwesentlich, wie später gezeigt wird. Für die entfernte 3.4-Doppelbindung wird der schwach aktivierende induktive Einfluß wirksam. 2-Phenyl-butadien sollte Diphenyldiazomethan in ähnlichem Ausmaß an der 1.2-Doppelbindung addieren wie Isopren. Ohta (Lit. 11) isolierte nur das 3.4-Addukt zu 48 %; in einem nicht identifizierten Nebenprodukt von gleichem dünnschichtchromatographischen R_F liegt möglicherweise das noch unbekannte 1.2-Addukt vor.

Der Reaktivitätsvergleich von 1-substituierten Butadienen mit β-substituierten Styrolen ermöglicht die näherungsweise Bestimmung der bisher nicht erfaßbaren 1.2-Addition an 1-substituierte Butadiene. Butadien-Polymerisate, die im Verlauf der Umsetzung entstehen, erschweren die Isolierung von Mindermengenprodukten. Selbst die 3.4-Addukte aus Diazomethan und 1-substituierten Butadienen wurden nur zu 23-43 % isoliert (Tab. 7).

Daß die sterischen und elektronischen Verhältnisse in Styrol und Butadien vergleichbar sind, zeigt sich in der recht ähnlichen Aktivität der beiden Dipolarophile gegen Diazoalkane (Tab. 21). Substituenten in der 1- bzw. β-Stellung sollten die Reaktivität der 1.2-Doppelbindungen in ähnlicher Weise verändern:

$$\overset{1}{R\text{-}CH} \overset{\downarrow}{=} \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH_2}$$

$$\overset{1}{R\text{-}CH} \overset{\downarrow}{=} \overset{2}{CH} - C_6H_5$$

Vergleicht man nun die 3.4-Reaktivität der 1-substituierten Butadiene (Tab. 20) mit der 1.2-Reaktivität der β-substituierten Styrole (Tab. 19), so erhält man für die Konkurrenzkonstante $k_{1,2}$ ($R-CH=CH-C_6H_5$)/$k_{3,4}$ ($R-CH=CH-CH=CH_2$) folgende Werte (statistischer Faktor 2 bei Butadien berücksichtigt):

CH_2N_2	R = H 4;	Alkyl 1/8;	CO_2R 1/10;	C_6H_5 1/21
$(C_6H_5)_2CN_2$	R = H 3;	C_6H_5 1/9.		

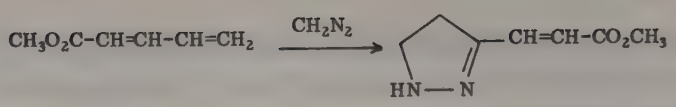
Der Vergleich der Konkurrenzkonstanten für R=H und R=Alkyl zeigt, daß die 1.2-Addition des Diazomethans an 1-Alkylbutadiene etwa 32mal ungünstiger ist als die 3.4-Addition (dabei wurde angenommen, daß der Alkylrest die Reaktivität der 1.2-Doppelbindung im Butadien und im Styrol gleichartig verändert). Noch größer als im Fall des 1-Alkylbutadiens ist der Nachteil der 1.2-Addition beim 1-Phenylbutadien und Butadien-1-carbonsäureester.

Ein entsprechender Vergleich von α-substituierten Styrolen und 2-substituierten Butadienen gibt Hinweise, in welchem Ausmaß die 1.2-Addition der Diazoalkane an 2-substituierte Butadiene stattfinden könnte. Für Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans erhält man die Konkurrenzkonstanten $k_{1,2}$ ($H_2C=CR-C_6H_5$)/$k_{3,4}$ ($H_2C=CR-CH=CH_2$):

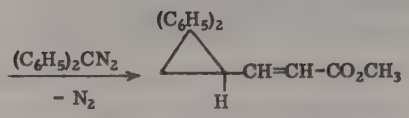
R = H 3; C_6H_5 1/6.

Die 1.2-Addition an 2-Phenylbutadien sollte gegenüber der 3.4-Addition um den Faktor 18 benachteiligt sein. Neben dem von Ohta (Lit. 11) zu 43% isolierten 3.4-Addukt sollte untergeordnet auch das 1.2-Addukt auftreten.

Die präparativen Resultate der Tab. 7 lassen erkennen, daß die Geschwindigkeit der Zweitaddition an Butadiene stark von der Substitution des Butadiens und des Diazoalkans abhängt. 1-Substituierte Butadiene mit elektronenanziehendem Substituenten (R = CO_2R, CN) ergeben mit Diazomethan bereitwillig Bisaddukte. Dieselben Butadiene zeigen keine Neigung, ein zweites Molekül Diphenyldiazomethan anzulagern. Die unterschiedliche Natur der Monoaddukte bietet den Schlüssel zum Verständnis.



45c



51f

Im 2-Pyrazolin 45c ist die CN-Doppelbindung mit der 1.2-Doppelbindung des Vinylrests konjugiert, was für letztere eine Ersatzaktivierung für den Verlust der 3.4-Doppelbindung erbringt. Nach präparativen Ergebnissen (Tab. 7) steht 45c in der dipolarophilen Aktivität nur wenig hinter Butadien-1-carbonester zurück.
Die Erstaddition des Diphenyldiazomethans an dasselbe Butadien verwandelt die 3.4-Doppelbindung in einen Alkylsubstituenten, der die verbleibende 1.2-Doppelbindung desaktiviert. 51f kommt daher eine deutlich geringere dipolarophile Reaktivität zu als dem Butadien-1-carbonsäureester.

4. Die Gesamtskala der dipolarophilen Reaktivität

Die Additionskonstanten der Cycloadditionen des Diazomethans erstrecken sich über mehr als 7 Zehnerpotenzen (Tab. 21). Die Einführung einer Carbonestergruppe in Äthylen beschleunigt die Addition um einen Faktor 2 800, während die Einführung einer Butoxygruppe eine Reaktionsverzögerung von 4 000 bewirkt. Der Einfluß der Äthylen-Substituenten übertrifft damit alle bisher bei 1.3-Dipolaren Cycloadditionen gemessenen Substituenteneffekte.

Alkylsubstituierte Äthylene äußern geringe dipolarophile Aktivität. 1-Hexen reagiert 90mal und Cyclohexen 10 000mal langsamer als Äthylen. Beim Cyclohexen wird die untere Grenze der präparativ nutzbaren dipolarophilen Aktivität erreicht (vgl. Tab. 5).

Ringgespannte Cycloalkene sind wie bei anderen 1.3-Dipolaren Cycloadditionen (Lit. 19) relativ reaktionsfreudig. Norbornen erreicht den halben k_2-Wert des Äthylens. Das Nachlassen der Ringspannung im Übergangszustand der Cycloaddition wiegt also die desaktivierende Wirkung von zwei Alkylsubstituenten auf. Die Faktoren, die das relative Reaktivitätsverhältnis von Cyclohexen, Cyclopenten und Norbornen bestimmen, werden in Kap. VH diskutiert.

Tabelle 21 Additionskonstanten k_2 (in $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) der Cycloadditionen des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans an Alkene in DMF

Meßmethoden: a = volumetrische Bestimmung des Diazoalkan-Stickstoffs;

b = spektroskopische Extinktionsmessung bei 420 nm (CH_2N_2) bzw. 525 nm ($(C_6H_5)_2CN_2$);

c = Infrarot-Extinktionsmessung bei 2074 cm^{-1};

d = volumetrische Verfolgung des spontanen 1-Pyrazolin-Zerfalls

Nr.	Dipolarophil	Diazomethan $k_2 \cdot 10^5$ bei 25^0	(Methode)	Diphenyl-diazomethan $k_2 \cdot 10^5$ bei 40^0	(Methode/ Lit.)
	A. Einfluß des Erst-substituenten				
1	Butyl-vinyläther	0.01	(a)	-	
2	1-Hexen	0.44	(a)	0.06	(a)
3	Butadien	21.4	(a)	0.79	(a)
4	Äthylen (in Äther)	11.0	(b)	-	
	Äthylen (in DMF)	40	+)	-	
5	Styrol	44.5	(b)	1.23	(d/10)
6	Acrylsäureamid	-		81.6	(b)
7	Acrylnitril	-		474	(b)
8	Acrylsäure-äthylester	112 000	(b)	812	(b)
9	Acrylsäure-methylester	-		831	(b)
10	Acrylsäure-phenylester	-		2 780	(b)
	B. Enamine und Enoläther				
1	Butyl-vinyläther	0.01	(a)	-	
11	β-Pyrrolidino-styrol	0.03	(c)	-	
12	N-Methyl-allenimin	0.04	(c)	-	
	C. Cycloalkene				
13	Cyclohexen	0.004	(a)	-	
14	Cyclopenten	0.27	(a)	0.044	(a)
15	Norbornen	21.7	(a)	3.83	(a)

Nr.	Dipolarophil	Diazomethan $k_2 \cdot 10^5$ bei 25^0	(Methode)	Diphenyl-diazomethan $k_2 \cdot 10^5$ bei 40^0	(Methode) Lit.)
	D. Butadiene und Styrole				
11	β-Pyrrolidino-styrol	0.03	(c)	-	
16	β-Isopropyl-styrol	0.29	(a)	-	
17	Stilben	1.01	(a)	-	
18	1.1-Diphenyläthylen	-		0.11	(a)
19	Isopren	-		0.28	(a)
20	1-Phenyl-butadien	21.0	(a)	0.58	(a)
21	2-Phenyl-butadien	-		0.71	(a)
3	Butadien	21.4	(a)	0.79	(a)
5	Styrol	44.5	(b)	1.23	(d/10)
22	Zimtsäure-methylester	264	(b)	1.25	(a/13)
	E. α,β-ungesättigte Carbonsäurederivate				
22	Zimtsäure-methylester	264	(b)	1.25	(a/13)
23	Crotonsäureester	641	(b)	2.46	(a/13)
		(190)*	(b)		
24	Mesaconsäure-dimethylester	5 170	(b)	13.9	(a/157)
25	Methacrylsäure-methylester	6 270	(b)	50.5	(a/13)
		(1 600)*	(b)		
26	Maleinsäure-dimethylester	(14 000)*	(b)	68.5	(a/13)
27	Fumardinitril	-		402	(b)
28	Acrylnitril	-		474	(b)
8	Acrylsäure-äthylester	112 000	(b)	812	(b)
		(23 000)*	(b)		
29	Dibenzoyläthylen	-		979	(a/13)
30	Fumarsäure-diäthylester	-		2 470	(b)
31	Maleinsäureanhydrid	-		7 880	(b)
32	Tetracyanäthylen	-		190 000	(b)

+) extrapolierter Wert; Solvenseinfluß siehe S. 58; *) Messungen von Ledwith et al. (Lit. 16) in Tetrahydrofuran.

Enoläther sind schlechtere Dipolarophile als 1-Alkene; Butylvinyläther reagiert 44mal langsamer als 1-Hexen. Ob die dipolarophile Aktivität beim Übergang zu Enaminen schwach ansteigt, ist angesichts der Fehlerbelastung der kleinen k_2-Werte nicht sicher zu sagen. Wenn das Minimum der Reaktivität beim β-Pyrrolidino-styrol bereits überschritten wäre, müßte Diazomethan die elektronenreicheren Enamine 1-Pyrrolidinocyclohexen und Tetraaminoäthylen 112 (S. 44) deutlich rascher anlagern. Addukte von Enaminen und Diazomethan sind bisher unbekannt.

Butadien und Styrol reagieren etwa gleich schnell wie Äthylen. Dies gilt auch für 1.3-Dipole, die sich im Elektronenreichtum ihres π-Systems sehr vom Diazomethan unterscheiden (Tab. 22).

Tabelle 22 Relative Additionskonstanten des Styrols und Butadiens, bezogen auf Äthylen

1.3-Dipol	Dipolarophil		
	$H_2C{=}CH_2$	$H_2C{=}CH{-}C_6H_5$	$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$
Diazomethan (25^0)	= 1.0	1.1	0.54
Ozon (25^0) a)	= 1.0	4.1	3.0
Benzonitriloxid (5^0) b)	= 1.0	1.15	-

a) Lit. 265 b) Lit. 189

Die gesteigerte Reaktivität konjugierter Doppelbindungen wurde früher auf deren erhöhte Polarisierbarkeit zurückgeführt (Lit. 19). Die MO-Störungstheorie (Kap. VI) macht den verminderten HOMO-LUMO-Abstand für die gesteigerte Aktivität konjugierter Systeme verantwortlich. Die Resultate der Tab. 22 lassen diese fördernde Wirkung nicht erkennen. Als kompensierendes, reaktionshemmendes Moment ist die teilweise Löschung der Konjugationsenergie im Übergangszustand der Cycloaddition zu berücksichtigen. Beim Butadien und Styrol beträgt diese Konjugationsenergie ca. 5 kcal/mol (Lit. 181). Wenn die π-Bindung im Übergangszustand zu 30% gelöst ist (Lit. 19, 23, 169), resultiert ein Konjugationsenergie-Verlust von etwa 1.5 kcal/mol, einem Absinken des k_2 um den Faktor 13 entsprechend. Ein zweiter hemmender Faktor ist im größeren Raumanspruch des monosubstituierten Äthylens vorauszusehen (siehe Kap. V G, V H und VI C). Die Betrachtung der LUMO-Koeffizienten (S. 109, Tab. 31) lehrt, daß zumindest beim Styrol geringere Atomorbitalkoeffizienten mitverantwortlich für

die relativ geringe Reaktivität sein können.

Die Reaktivität der α,β-ungesättigten Carbonsäureester sinkt in der Reihenfolge Acrylsäureester > Methacrylsäureester > Crotonsäureester. Ähnliche Reaktivitätsfolgen wurden auch bei Cycloadditionen anderer 1.3-Dipole beobachtet (Lit. 19). Stets reagieren 1.2-disubstituierte Äthylene langsamer als entsprechende 1.1-disubstituierte.

Die Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans unterscheiden sich von denen des Diazomethans durch die geringere Selektivität, worauf früher bereits hingewiesen wurde. Folgende, beim Diazomethan noch nicht diskutierten Aspekte ergeben sich aus Tab. 21. Die dipolarophile Aktivität der Acrylsäure-Derivate $H_2C{=}CH{-}COX$ steigt in folgender Reihe:

$$NH_2 < OC_2H_5 \approx OCH_3 < OC_6H_5.$$

Mit abnehmendem, mesomeren Effekt von X in COX steigt also die Aktivität der benachbarten CC-Doppelbindung.

Tetracyanäthylen reagiert sehr rasch und unter spontaner Abspaltung von Stickstoff mit Diphenyldiazomethan. Tetracyanäthylen zählt zu den stärksten bekannten π-Säuren (Elektronenaffinität: Lit. 182, 183; Redoxpotential: Lit. 184; Komplexbildungskonstanten mit π-Basen: Lit. 185) und geht mit Enoläthern [2 + 2]-Cycloadditionen über Zwitterionen ein (Lit. 167). Gegen einen zweistufig-polaren Mechanismus der Diphenyldiazomethan-Addition spricht:

1. Die Cycloaddition von Diazomethan an Tetracyanäthylen führt zum isolierbaren 3.3.4.4-Tetracyan-1-pyrazolin (Lit. 150). Das Fehlen spontaner Stickstoffabspaltung ist mit einer Zwitterion-Zwischenstufe nicht zu vereinbaren; Alkyldiazonium-Ionen spalten rasch Stickstoff ab (Lit. 4). Beim Diphenyldiazomethan sollte die Chance der nucleophil-zweistufigen Addition an Tetracyanäthylen geringer sein als beim Diazomethan; Aryldiazomethane besitzen am Diazoalkan-Kohlenstoff eine deutlich verminderte Ladungsdichte (Lit. 41). Wie in Kap. IV c gezeigt wurde, ist die spontane Stickstoffabspaltung bei der Diphenyldiazomethan-Addition an Tetracyanäthylen zwanglos aus der zusätzlichen Beschleunigung des 1-Pyrazolin-Zerfalls durch die beiden Phenylgruppen zu erklären.

2. Der Einfluß der Solvenspolarität ist schwach negativ (vgl. S. 58).

Die Ursache dafür, daß Enoläther im Gegensatz zu Diazoalkanen die zweistufig-polare Addition des Tetracyanäthylens bevorzugen, obwohl ihr Ionisationspotential dem der Diazoalkane gleicht (Diazomethan 9.03 eV, Lit. 186; Butyl-vinyläther 9.1 eV, Lit. 187), liegt in dem Orbitalsymmetrieverbot des konzertierten $[\pi 2_s + \pi 2_s]$-Prozesses. Die für Enoläther erlaubte $[\pi 2_s + \pi 2_a]$-Addition bringt so ungünstige sterische Bedingungen für den Übergangszustand mit sich, daß man diesen Typ noch nie bei [2 + 2]-Cycloadditionen äthylenartiger Bindungssysteme beobachtet hat.

5. Reaktivitätsvergleich von Alkenen und Alkinen

Bei einer größeren Zahl von 1.3-Dipolaren Cycloadditionen wurde festgestellt, daß die dipolarophile Aktivität von substituierten Acetylenen und Äthylenen ähnlich ist (Lit. 19). Dieses Resultat ist nicht selbstverständlich, da sich CC-Doppelbindungen und CC-Dreifachbindungen in ihrem elektronischen Charakter erheblich voneinander unterscheiden: Acetylen-Derivate besitzen ein um 0.3 - 1.1 eV höheres Ionisationspotential als analoge Äthylen-Derivate (Lit. 187, 188). Die Dreifachbindung der Acetylene addiert nucleophile Reagenzien bereitwilliger als die äthylenische Doppelbindung.
Diazomethan und Diphenyldiazomethan besitzen eine höhere Nucleophilie als die meisten anderen 1.3-Dipole. Kinetische Versuche sollten zeigen, ob mit dieser höheren Nucleophilie ein höheres Auswahlvermögen gegenüber Acetylen- und Äthylenbindungen verbunden ist als für andere 1.3-Dipole beobachtet (Lit. 19).

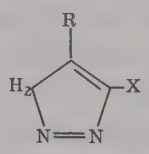
Tab. 23 weist Werte von bescheidener Größe für k_2(Alken)/k_2(Alkin) auf. Gegenüber Diphenyldiazomethan sind die Acetylene nur 1-3mal aktiver als die Äthylene; zwei Paare von Diazomethan-Additionen zeigen die umgekehrte Beziehung acetylenischer und äthylenischer Aktivität. Bei den Beispielen der Tab. 23 werden Alken-Alkin-Paare jeweils mit vergleichbarer Orientierung addiert (siehe Kap. VI B). Aus dem nur geringen Gang der Konkurrenzkonstanten k_2(Alken)/k_2(Alkin) darf man schließen, daß der Raumanspruch der Dipolarophil-Substituenten und die elektronische Aktivierung der CC-Mehrfachbindung die Additionskonstanten des Alkens und Alkins gleichartig beeinflussen. Doppel- und Dreifachbindungen reagieren also nach demselben Mechanismus. Ein nucleophil-zweistufiger Angriff des Diazoalkans auf die Mehrfachbindung (vgl. Lit. 18) scheidet aus, weil ein starker Aktivitätsvorsprung der Acetylene vor den Äthylenen nicht zu beobachten ist.

Tabelle 23 Reaktivitätsvergleich von Alkenen und Alkinen bei Cycloadditionen des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans in DMF

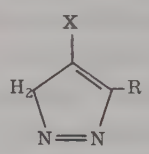
Alken	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]	Alkin	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]	$\frac{k_2 \text{ (Alken)}}{k_2 \text{ (Alkin)}}$
A. Diphenyldiazomethan (40^0)				
1-Hexen	0.06	1-Hexin	0.09	0.7
Styrol	1.23 a)	Phenylacetylen	1.18 b)	1.0
Zimtsäure-äthylester	1.25 b)	Phenylpropiolsäure-äthylester	3.33 b)	0.4
Acrylsäure-äthylester	812	Propiolsäure-äthylester	1 020	0.8
Fumarsäure-diäthylester	2 470	Acetylendicarbonsäure-diäthylester	7 640	0.3
B. Diazomethan (25^0)				
1-Hexen	0.44	1-Hexin	0.14	3.1
Styrol	44.5	Phenylacetylen	2.73	16

a) Lit. 10; b) Lit. 13

Ein zweistufig-polarer Mechanismus der Diazoalkan-Additionen an Acetylene ist auch nicht mit den Orientierungsverhältnissen in Einklang zu bringen. Acetylene R-C≡C-X (Tab. 32 B) ergeben meist ein Gemisch der Regioisomeren 125 und 126; die Orientierung der letzteren widerspricht der Polarisierung der Komponenten.



125



126

6. Das Modell der Additivität von Substituentenbeiträgen

Kürzlich wurde versucht, die Substituenteneinflüsse bei 1.3-Dipolaren Cycloadditionen des C.N-Diphenylnitrilimins und des Benzonitriloxids an substituierte Alkene und Alkine additiv zu behandeln (Lit. 165, 189). Jeder Dipolarophil-Substituent lieferte einen in Grenzen konstanten Beitrag zur freien Aktivierungsenergie der Cycloaddition. Bei einem 1.2-disubstituierten Dipolarophil D wurde beispielsweise die Additionskonstante des Äthylens mit einem für die Ring-Positionen 4 und 5 gültigen Substituentenfaktor f_4 und f_5 multipliziert und so die Geschwindigkeitskonstante von D zum Äthylen-Standard ermittelt:

$$k(\text{Äthylen}) \cdot f_4 \cdot f_5 = k(D). \qquad (2)$$

Während diese Additivität bei den Cycloadditionen des Diphenylnitrilimins leidlich erfüllt waren, lehrten die k_2-Werte des Benzonitriloxids, daß die Additivität nur eine grobe Näherung bedeutet.
Die kinetischen Daten der Tab. 24 zeigen die Gültigkeit des Additivitätsprinzips für einige Cycloadditionen des Diazomethans. Der Substituentenfaktor eines Phenyls am Äthylen, das in der späteren Pyrazolin-3-Stellung auftritt, ergibt sich als Quotient der k_2-Werte des Styrols und Äthylens. Berücksichtigt man die beiden äquivalenten Orientierungen des Äthylens mit einem statistischen Faktor 2, so erhält man für 3-Phenyl:

$$f = 44.5 \cdot 10^{-5} : 20 \cdot 10^{-5} = 2.2.$$

Ebenso gelangt man zu den anderen Substituentenfaktoren der Tab. 24.

Die Übereinstimmung der aus verschiedenen Dipolarophilen-Paaren ermittelten f-Werte ist nicht schlecht. Auffallend sind die um 3-4 Zehnerpotenzen niedrigeren Substituentenfaktoren für C_6H_5 und CO_2R in 4-Stellung, verglichen mit der 3-Position. Dieses merkwürdige Phänomen trat auch bei Diphenylnitrilimin (Lit. 165) und Benzonitriloxid (Lit. 189) zutage; es wird weiter unten in der MO-störungstheoretischen Behandlung geklärt.

Tabelle 24 Substituentenfaktoren der Äthylen-Substituenten bei Cycloadditionen des Diazomethans; Dipolarophil-Numerierung der Tab. 21

Dipolarophilen-vergleich	Substituent	Substituentenfaktoren Pyrazolin-4-Stellung	Pyrazolin-3-Stellung
8/4	CO_2R		5 600
25/2	CO_2R		14 000
24*/25	CO_2R	0.73	
24*/23	CO_2R	0.97	
2/4	$n\text{-}C_4H_9$		0.022
25/8	CH_3		0.056
23/8	CH_3	0.0057	
16/5	$CH(CH_3)_2$	0.0065	
5/4	C_6H_5		2.2
22/8	C_6H_5	0.0024	
17/5	C_6H_5	0.011	
3/4	$CH{=}CH_2$		0.53
1/4	OC_4H_9	0.0005	

*) Orientierung siehe Tab. 32A

G. Sterische Substituenteneffekte im Dipolarophil

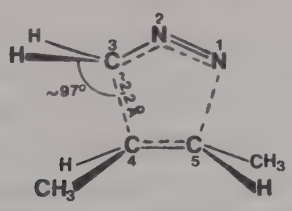
Die Entflechtung von sterischen und elektronischen Substituenteneffekten ist ein zentrales Problem. Die Münchner Arbeitsgruppe (Lit. 165) versuchte, die Substituenteneffekte bei Cycloadditionen des C.N-Diphenylnitrilimins in ihre sterischen und elektronischen Anteile aufzuteilen. Es wurde angenommen, daß die elektronischen Substituenteneffekte für die Pyrazolin-4- und -5-position gleich sind und die Unterschiede der Substituentenfaktoren beider Stellungen aus sterischen Effekten resultieren. Es ergab sich so eine starke sterische Hinderung für Substituenten in der späteren Pyrazolin-4-Stellung, die aus der Wechselwirkung des "senkrecht" gestellten Phenylkerns am Nitriliumkohlenstoff mit dem benachbarten Substituenten im Dipolarophil resultieren sollte. Das Auftreten der gleichen Regiochemie bei den Cycloadditionen des N-Phenyl-

nitrilimins, C-Methyl-N-phenylnitrilimins und C.N-Diphenylnitrilimins (Lit. 105) weckte bereits Zweifel an dieser Erklärung. Angesichts der MO-störungstheoretischen Betrachtung (Kap. VI C) können diese früheren Betrachtungen als überholt gelten.

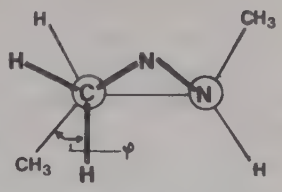
Crotonsäureester addiert Diphenyldiazomethan 280mal langsamer als Acrylsäureester (Lit. 13); dies wurde dem sterischen Substituenteneffekt zugeschrieben. Ähnlich große sterische Effekte wurden auch für andere 1.3-Dipolare Cycloadditionen (Lit. 19, 165, 169-171, 190) und für Diels-Alder-Reaktionen (Lit. 163) angenommen. Zur Prüfung dieser Hypothese werden in den Kapiteln G und H neben den Cycloadditionen des Diazomethans und Diphenyldiazomethans auch Cycloadditionen anderer 1.3-Dipole in die Betrachtung einbezogen. Bevor kinetische Daten diskutiert werden, sei auf der Basis von Konformationsenergien und Rotationsbarrieren eine Abschätzung der sterischen Substituenteneffekte im Übergangszustand versucht.

1. Abschätzung der sterischen Substituentenwirkung im Übergangszustand

Als Beispiel sei die Cycloaddition des Diazomethans an trans-2-Buten betrachtet. Die doppelte Länge eines Kohlenstoff-p_x-Orbitallappens beträgt 3.0 Å; bei einer Annäherung der Reaktanden auf diesen Abstand beginnt die Bildung der neuen σ-Bindungen zwischen den reaktiven Zentren. Die koplanare Zwei-Ebenen-Anordnung mit 3.0 Å-Abstand sei als "Orientierungskomplex" bezeichnet (Lit. 19). Im Cycloaddukt, dem 1-Pyrazolin, beträgt der Abstand $d_{3,4}$ ca. 1.5 Å. Wegen der Envelope-Struktur des Pyrazolinrings stehen die Substituenten am C^3 und C^4 nicht ekliptisch (vgl. S. 44); der Diederwinkel zwischen H-C^3 und C^4-CH_3 beträgt ca. 25°. Für den Übergangszustand 127 der Cycloaddition wurde eine ca. 30proz. Ausbildung der neuen σ-Bindungen angenommen (siehe Lit. 19, 23, 169). Vernünftige Werte sind für den Bindungsabstand $d_{3,4}$ in 127 2.2 Å, und für die Winkel H-C^3-C^4 und C^3-C^4-CH_3 ca. 97°.



127



128

Nimmt man an, daß das lineare C-N-N-System des Diazomethans sich mit zunehmender Bindungsbildung gleichmäßig in Richtung auf den Winkel im 1-Pyrazolin hin abbeugt, so ergibt sich ein Diederwinkel $\varphi = 10^0$ für den Übergangszustand 128 (in der Projektion wurden die Abstände $d_{1,3}$ und $d_{4,5}$ gleichgesetzt, um die diedrischen Winkel besser sichtbar zu machen). Die sterische Wechselwirkung zwischen H-3 und 4-CH_3 hat den Charakter einer Torsionsspannung, deren Betrag E_φ wie folgt von φ abhängt (Lit. 123):

$$E_\varphi = 1/2\, E^0_\varphi\, (1 + \cos 3\varphi)$$

E^0_φ ist dabei die untersuchte Energiebarriere - im vorliegenden Fall die ekliptische Wechselwirkung zwischen C^3-H und C^4-CH_3. Nimmt man an, daß diese im Übergangszustand der Cycloaddition etwa 30% des Wertes erreicht, den sie bei vollendeter Bindungsbildung ($d_{3,4} = 1.54$ Å) besitzt, so ergibt sich für 128 mit $\varphi = 10^0$:

$$E_\varphi = 0.3 \cdot 0.93\, E^0_\varphi = 0.28\, E^0_\varphi \qquad (3)$$

Bei n-Alkanen nimmt E^0_φ die folgenden Werte an (Lit. 123):

Konformation	Torsionsspannung E^0_φ (kcal/mol)		
	H/H	H/CH_3	CH_3/CH_3
ekliptisch	1.0	1.2-1.4	4.1
gauche	0	~0	0.8

Mit diesen Werten läßt sich aus Gl. (3) abschätzen, daß die H/CH_3-Wechselwirkung in 128 ca. 0.4 kcal/mol beträgt; das entspricht einer Geschwindigkeitsminderung um den Faktor 2. Für die analoge CH_3/CH_3-Wechselwirkung bei der Addition von 2-Diazopropan an 2-Buten ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von 1.2 kcal/mol, einer Verzögerung um den Faktor 8 entsprechend. Die Rechnung berücksichtigt dabei, daß die Konformationsenergie der gauche-Konformation nicht Null ist:

$$E_\varphi = 0.3 \cdot 0.93\, (4.1 - 0.8) + 0.3 \cdot 0.8.$$

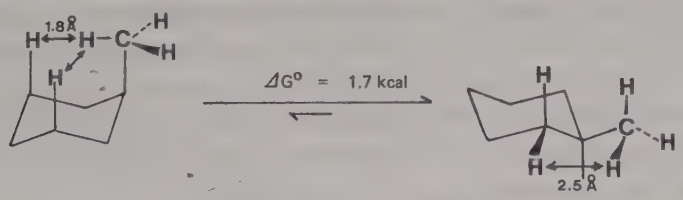
Bei den obigen Betrachtungen wurde eine Kompensation der folgenden Effekte angenommen: a. $d_{3,4}$ in 127 ist größer als 1.5 Å; b. die Winkel H-C^3-C^4 und C^3-C^4-CH_3 sind kleiner als 109°28' (siehe 127). Wenn man die Konformationsenergien des n-Butans (Lit. 123) rein sterisch deutet, dann ergibt sich in der ekliptischen Konformation bei einem Abstand C^1-C^4 2.57 Å die CH_3/CH_3-Wechselwirkung zu 4.1 kcal/mol; in der

gauche-Konformation wächst der Abstand C^1-C^4 auf 2.94 Å und die Spannung fällt auf 0.8 kcal/mol.

Eine quantitative Skala sterischer Hinderung zwischen Dipol- und Dipolarophil-Substituenten kann sich auf die äquatorial/axial-Konformationsgleichgewichte von substituierten Cyclohexanen gründen. In der e-Konformation 130 des Methyl-cyclohexans beträgt der geringste Abstand zwischen einem Methyl-Wasserstoff und dem trans-vic. Cyclohexan-Wasserstoff 2.5 Å (Lit. 123); das ist etwas mehr als der doppelte van-der Waals-Radius von Wasserstoff (2.4 Å). Der auf 1.8 Å verringerte Abstand zwischen der Methylgruppe in 129 und den beiden syn-axialen Wasserstoffatomen in 3- und 5-Stellung führt dazu, daß 129 im Konformationsgleichgewicht um ΔG^o = 1.7 kcal/mol gegenüber 130 benachteiligt ist. Der Vorzug der e-Stellung eines Alkylsubstituenten steigt mit wachsendem Raumanspruch *), wie die folgenden ΔG^o-Werte (Lit. 124, in kcal/mol) lehren:

CH_3 1.7 C_2H_5 1.8 $(CH_3)_2CH$ 2.1 C_6H_{11} 2.2 $(CH_3)_3C$ > 5.

Die ersten Glieder zeigen nur geringe Unterschiede in der freien Konformationsenergie. In 129 ist ein Austausch der von den syn-axialen Cyclohexan-Wasserstoffen abgewendeten Methyl-Wasserstoffe gegen Alkyl ohne größere Wirkung. Erst beim Austausch des dritten Methyl-Wasserstoffs gegen Alkyl tritt eine enorme, zusätzliche Behinderung für 129 auf. Auch bei 1.3-Dipolaren Cycloadditionen ist nur die Komponente im Raumanspruch des Substituenten zu beachten, die in der Richtung des Reaktionspartners notwendig zum Zuge kommt. Besonders hohe, sterische Behinderungen sind demgemäß



bei Dipolarophilen zu erwarten, deren Substituenten in Richtung des angreifenden 1.3-Dipols stark aus der Ebene der dipolarophilen Mehrfachbindung herausragen.

---

*) Für polare Substituenten wie Halogen trifft dies nicht zu (Lit. 123). Die Betrachtungen sollen deshalb auf die unpolaren Alkylsubstituenten beschränkt bleiben.

2. Vergleich der Dipolarophilen-Skalen bei Diazomethan- und Diphenyldiazomethan-Cycloadditionen

Addiert man zwei unterschiedlich substituierte 1.3-Dipole an eine Reihe von Dipolarophilen, so sollten die Unterschiede in der Reaktivitätsabstufung der beiden Dipolarophilskalen die sterische Wechselwirkung zwischen Dipol- und Dipolarophil-Substituenten widerspiegeln. Die MO-störungstheoretische Betrachtung (Kap. VI) wird zeigen, daß bei Cycloadditionen des Diazomethans wie des Diphenyldiazomethans die bindende Wechselwirkung vornehmlich die des HOMO (Diazoalkan) und des LUMO (Äthylen) ist. Solange diese Grenzorbitalwechselwirkung für beide Diazoalkane dominant bleibt, sollten die dipolarophilen Aktivitätsskalen der beiden 1.3-Dipole eine gleichsinnige Proportionalität zeigen. Bei Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans sollten Dipolarophile, die in der elektronisch favorisierten Orientierung einen raumerfüllenden Substituenten benachbart zum Phenyl enthalten, eine verminderte Additionsbereitschaft besitzen. Die geringere sterische Wechselwirkung derselben Dipolarophil-Substituenten mit dem Wasserstoff des Diazomethans muß zu vergleichsweise höherer Additionsbereitschaft des Dipolarophils führen.

Abb. 16 vergleicht log k_2-Werte der Cycloadditionen von Diazomethan (1) und Diphenyldiazomethan (3) an zehn monosubstituierte Äthylene und ein 1.1-disubstituiertes. Die Additionskonstanten erstrecken sich über einen Bereich von 5 Zehnerpotenzen. Abweichungen von der Geraden entsprechen Faktoren von maximal 1.5 in den k_2-Werten. Die Linearität legt nicht nur nahe, daß die Cycloadditionen der beiden Diazoalkane demselben Mechanismus folgen, sondern spricht auch für die Abwesenheit unterschiedlicher sterischer Wechselwirkungen. Immer steht dem Diazomethan-Wasserstoff bzw. dem Phenyl von 3 nur H aufseiten des Dipolarophils gegenüber. Eine konstante C_6H_5/H-Wechselwirkung mag zu den kleineren k_2-Werten von 3 beitragen, kann aber die Linearität der log k_2/log k_2-Beziehung nicht beeinflussen.

Die in 1- und 2-Stellung substituierten Äthylene Zimtsäureester, Crotonsäureester und Mesaconsäureester weichen von der Geraden der monosubstituierten Äthylene um einen Betrag ab, der einem Faktor 5 im k_2-Wert entspricht. Die Ähnlichkeit der Abweichungen ist damit zu vereinbaren, daß die Variation im Raumanspruch des späteren Pyrazolin-4-Substituenten nicht groß ist. Aus der geringen Größenordnung des $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ darf man schließen, daß der frühe Übergangszustand der Cycloaddition mit relativ weit voneinander entfernten Reaktanten keine starken, sterischen Substituenteneffekte zur Geltung kommen läßt.

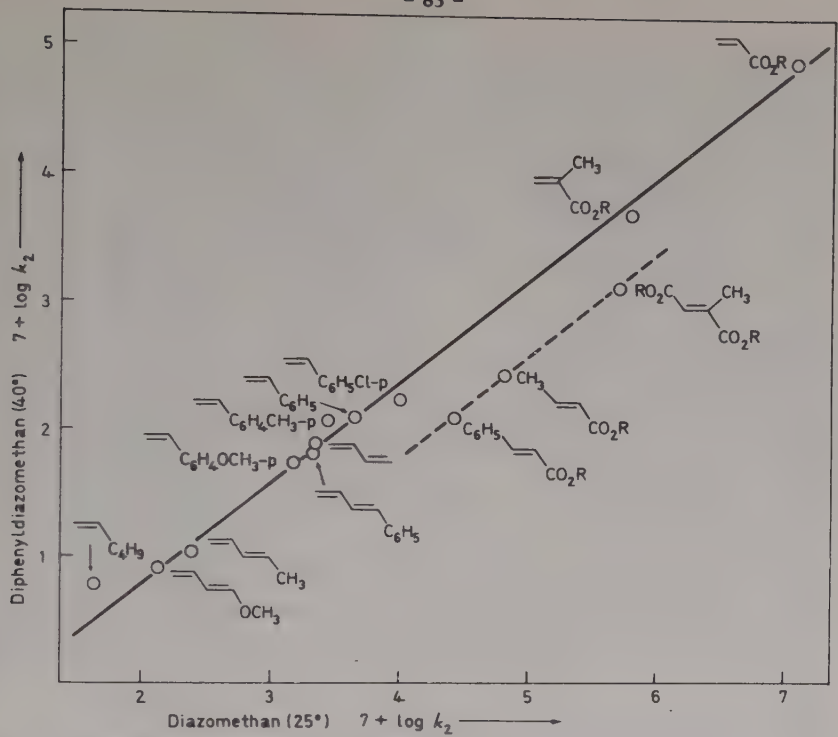
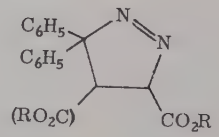


Abb. 16 Reaktivitätsvergleich von substituierten Äthylenen bei Cycloadditionen des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans

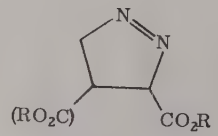
3. Sterische Substituenteneffekte bei Cycloadditionen an methylsubstituierte Acrylsäureester und an Fumarsäureester

Acrylsäureester und Fumarsäureester besitzen bei 1.3-Dipolaren Cycloadditionen allgemein ähnliche Reaktivität (Tab. 25). Die Tatsache, daß die erste Carbonestergruppe am Äthylen stark aktivierend wirkt, während die zweite die Reaktivität viel weniger beeinflußt, wurde früher (Lit. 165, 169-171, 190, 191) damit gedeutet, daß der fördernde elektronische Effekt und der hemmende sterische Effekt der zweiten Carbonester-Gruppe sich etwa die Waage halten. Beispielsweise wurden die Effekte der zweiten Carbonestergruppe bei Cycloadditionen des C.N-Diphenylnitrilimins auf f_{el} = 260 und f_{ster} = 1/100 veranschlagt (Lit. 165). Die entsprechenden Daten für Benzonitriloxid-Cycloadditionen waren f_{el} = 75 und f_{ster} = 1/300 (Lit. 191). Die folgenden Betrachtungen weisen darauf hin, daß sowohl der sterische als auch der elektronische Einfluß der zweiten Carbonester-Gruppe viel kleiner sind.

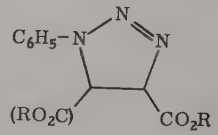
Tabelle 25 Konkurrenzkonstanten $\varkappa = k_2(\text{Fumarester})/k_2(\text{Acrylester})$ [a]; in Klammern die beim Übergang von Acrylester zu Fumarester neu auftretende Carbonester-Gruppe



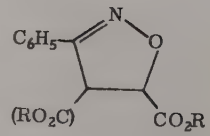
3



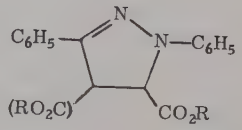
1 [b]



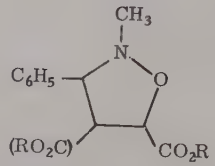
1



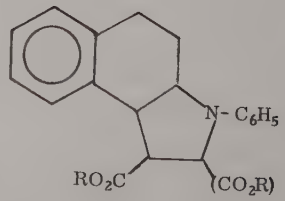
1



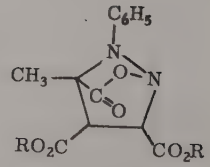
6



2



4



1/7 [c]

[a] Phenylazid: Lit. 170; Benzonitriloxid: Lit. 189; C,N-Diphenylnitrilimin: Lit. 165, 191; N-Methyl-C-phenyl-nitron: Lit. 169; 3,4-Dihydroisochinolin-N-phenylimin: Lit. 190; C-Methyl-N-phenyl-sydnon: Lit. 171; [b] basiert auf dem Subsituentenfaktor der 4-ständigen Carbonester-Gruppe (siehe Tab. 24); [c] das Acrylester-Addukt ist unbekannt.

Gegen eine starke sterische Hinderung durch die zweite Carbonester-Gruppe spricht, daß für elektronisch und sterisch sehr unterschiedliche 1.3-Dipole ähnliche Beträge von $\varkappa$ gefunden werden. Die Reaktionsbeschleunigung, die durch die Einführung der ersten Carbonester-Gruppe ins Äthylen verursacht wird, variiert für die 1.3-Dipole der Tab. 25 zwischen 16.6 (Benzonitriloxid) und 6200 (Diazomethan). Warum sollte die störende, sterische Wechselwirkung der zweiten Carbonestergruppe stets etwa den Wert der elektronischen Aktivierung besitzen?

Zur Erklärung der dipolarophilen Reaktivität wurde früher (Lit. 165,191) angenommen, daß die zweite Carbonester-Gruppe am Äthylen der ersten in der reaktionsfördernden, elektronischen Wirkung gleichkommt. Die Elektronenaffinitäten (diese spiegeln näherungsweise die relativen Energieniveaus der Dipolarophil-LUMO's) zeigen einen großen Sprung zwischen Äthylen und Acrylsäureester und einen nur geringen bei der Einführung der zweiten Carbonestergruppe.

Die Elektronenaffinitäten (diese spiegeln näherungsweise die relativen Energieniveaus der Dipolarophil-LUMO's) zeigen einen großen Sprung zwischen Äthylen und Acrylsäureester und einen nur geringen bei der Einführung der zweiten Carbonestergruppe.

Elektronenaffinitäten		Lit.
Äthylen	-1.81 eV	192
Acrylsäure-äthylester	+0.25 eV	183
Fumarsäure-diäthylester	+0.60 eV	183

Für die obige Annahme einer gleichen Wirkung der ersten und der zweiten Carbonester-Gruppe existieren damit keine Anhaltspunkte; über das Zusammenspiel sterischer und elektronischer Faktoren können keine Aussagen gemacht werden.

Ein sterischer Substituenteneffekt des Methyls wurde bisher (Lit. 13, 19, 165, 169, 191, 194) dafür verantwortlich gemacht, daß methylsubstituierte Acrylsäureester viel langsamer reagieren als Acrylsäureester selbst. Crotonsäureester wird von den 1.3-Dipolen der Tab. 25 um folgende Faktoren langsamer addiert als Acrylsäureester: Diphenyldiazomethan 330, Diazomethan 193, Phenylazid 37, Benzonitriloxid 101, C.N-Diphenylnitrilimin 48, N-Methyl-C-phenyl-nitron 12, Dihydroisochinolin-N-phenylimin 66, C-Methyl-N-phenyl-sydnon 18. Die in Kap. VI A diskutierte Beziehung zwischen den log k_2-Werten der Diphenyldiazomethan-Cycloaddition und den LUMO(Dipolarophil)-

Energien läßt erwarten, daß das Diazoalkan Crotonester etwa 11mal langsamer addiert als Acrylester. Für die sterische Wechselwirkung zwischen dem β-Methyl des Crotonesters und dem Phenyl des Diphenyldiazomethans würde damit höchstens $f_{ster} = 1/30$ übrig bleiben, was $\Delta\Delta G^{\ddagger} = 2.1$ kcal/mol entspricht.

Methacrylsäureester und Crotonsäureester sind in den elektronischen Eigenschaften der dipolarophilen CC-Doppelbindung sehr ähnlich: HOMO 10.28 eV bzw. 10.11 eV, LUMO 0.1 eV bzw. -0.1 eV, LUMO-C=C-Koeffizienten 0.598/0.412 bzw. 0.607/0.414 (siehe Tab. 30, 31). Die Konkurrenzkonstante k_2(Crotonester)/k_2(Methacrylester) sollte daher vorwiegend die sterischen Unterschiede im Übergangszustand der Cycloaddition widerspiegeln.

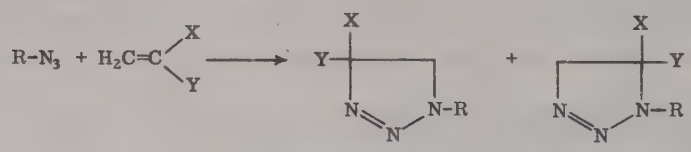
Die Konkurrenzkonstanten χ variieren zwischen 1/3 und 1/44 (Tab. 26). Aus neuesten Konkurrenzversuchen mit Nitrilyliden (Lit. 195) entnimmt man weitere χ-Werte:

$C_6H_5-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}H_2$ $\chi = 1/4$

$C_6H_5-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}H-C_6H_5$ 1/9

$C_6H_5-C\equiv\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{C}H-C_6H_4-NO_2$ 1/10

Die χ-Werte zeigen also keine klare Beziehung zum Raumanspruch des 1.3-Dipols. Würde man $\chi = 1/10$ für Diazomethan der sterischen Wechselwirkung H/CH_3 im Übergangszustand zuschreiben, ergäbe sich für die zusätzliche Behinderung C_6H_5/CH_3 beim Diphenyldiazomethan ($\chi = 1/21$) nur ein Faktor 2.

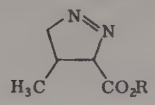
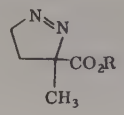
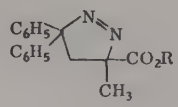
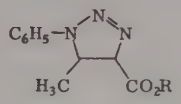
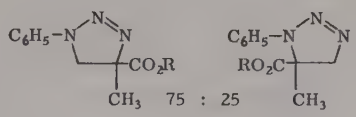
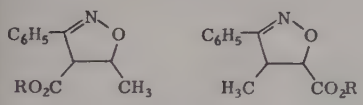
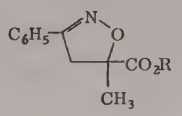
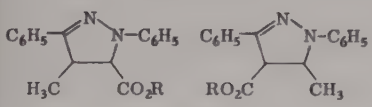
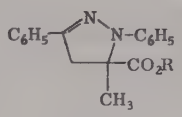
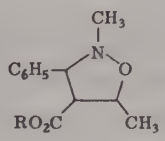
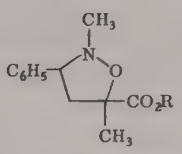
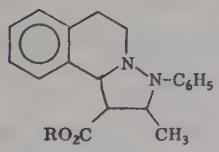
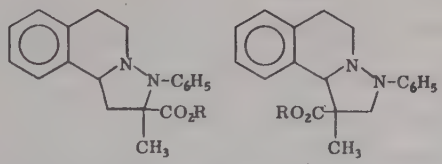


131 132

(X = H, CH_3; Y = CO_2CH_3, CN)

Eine Kombination der Additionskonstanten substituierter Azide — diese sind wie Diazoalkane Diazoniumbetaine — mit den Orientierungsverhältnissen ermöglicht die Angabe partieller Additionskonstanten für die Bildung der orientierungsisomeren Triazoline 131 und 132. Sterische Substituenteneffekte sollten die Bildung von 132 stärker behindern als die von 131. Die Phenylazid-Addition an Acrylsäureester (Lit. 197) und

Tabelle 26 Konkurrenzkonstanten $\varkappa = k_2(\text{Crotonester})/k_2(\text{Methacrylester})$ [a)]

Crotonester-Addukt	Methacrylester-Addukt	$\varkappa$
		1/10
unbekannt		1/21
	 75 : 25	1/3 (Lit. 170)
 66 : 34		1/44 (Lit. 189)
 64 : 36		1/17 (Lit. 165)
		1/4 (Lit. 169)
	 ähnliche Mengen [a)]	1/4 (Lit. 190)

[a)] Dihydroisochinolin-N-(p-nitrophenyl)-imin bildet beide orientierungsisomeren Addukte in ähnlichen Mengen (Lit. 196).

Acrylnitril (Lit. 197, 198) ergab zu 80 % bzw. 91 % 131. n-Butylazid addierte Acrylnitril zu 90 % mit derselben Orientierung (Lit. 199). Die Einführung eines α-Methyls in Acrylester und Acrylnitril führte zu teilweiser Inversion der Orientierung (Lit. 199). Gegen eine stärkere Beteiligung sterischer Effekte spricht bereits, daß aus Phenylazid und Methacrylester ein größerer Prozentsatz des sterisch ungünstigeren 132 gebildet wird als aus Methylazid.

Tabelle 27 Orientierungsverhältnisse und Additionskonstanten k_2 ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) bei Azid-Cycloadditionen an Derivate der Acrylsäure

$H_2C{=}C\begin{smallmatrix}/X\\ \backslash Y\end{smallmatrix}$ + $R{-}N_3$			Orientierung	Additionskonstanten		
X =	Y =	R =	131 : 132	$k_2 \cdot 10^9$ (Lit.)	$k_{131} \cdot 10^9$	$k_{132} \cdot 10^9$
H	CN	C_6H_5	>91 : <9	107^+(170)	> 97	< 10
CH_3	CN	C_6H_5	86 : 14	~4*(199)	3.4	0.6
H	CN	n-C_4H_9	>90 : <10	540^+(199)	>486	< 54
CH_3	CN	n-C_4H_9	94 : 6	30*(199)	28	2
H	CO_2CH_3	C_6H_5	>80 : <20	985^+(170)	>790	<195
CH_3	CO_2CH_3	C_6H_5	75 : 25	72^+(170)	54	18
CH_3	CO_2CH_3	CH_3	94 : 6			

* ohne Solvens; + in Tetrachlorkohlenstoff

Die Einführung des α-Methyls in Acrylsäureester verringert den k_{132}-Wert des Phenylazids um ≤ 11. Die Verlangsamung der Phenylazid- und Butylazid-Addition an Acrylnitril macht für dieselbe Orientierung ≤ 17 bzw. ≤ 27 aus. Da die Verzögerungsfaktoren für k_{131} mit ≤ 14, ≤ 27 und ≤ 18 teilweise sogar größer sind, kann es sich bei dem Einfluß des α-Methyls nicht wesentlich um einen sterischen Substituenteneffekt handeln.

Die MO-Störungstheorie (Kap. VI) erklärt die gleichzeitige Bildung beider Orientierungen bei den Cycloadditionen an Methacrylsäureester. Dieser Ester liegt in der Nähe des Minimums der U-förmigen Reaktivitätskurve (Lit. 31) der elektrophil-nucleophilen Azide; hier ist mit einem Beitrag beider Grenzorbital-Wechselwirkungen zu rechnen. Die oben beschriebene Additionshemmung durch ein α-Methyl erklärt sich wohl daraus, daß die bei der Acrylester-Addition dominante HOMO(Azid)-LUMO(Dipolarophil)-

Wechselwirkung bei der Methacrylester-Addition geschwächt ist (LUMO-Energien: Acrylester - 0.4 eV, Methacrylester: -0.1 eV, siehe Tab. 30).

H. Sterischer Einfluß der Dipol-Substituenten bei Cycloadditionen an Cycloalkene

Über den sterischen Einfluß von Substituenten im 1.3-Dipol ist nur wenig bekannt. Für Cycloadditionen der Diazoalkane an methyl-substituierte Acrylsäureester wurde angenommen, daß Reaktivität und Orientierung durch einen großen sterischen Einfluß der Diazoalkan-Substituenten erklärbar ist (Lit. 128). Die Orientierung bei Diazoalkan-Cycloadditionen an Phenylpropiolsäureester wurde mit einer Dominanz der sterischen Einflüsse über elektronische interpretiert (Lit. 19).

Die obigen Interpretationen beruhen auf einer Plausibilitätsaufteilung *) des observablen Bruttoeffekts in einen sterisch und einen elektronisch bedingten Anteil. Läßt sich eine Dipolarophilen-Reihe finden, in der nur sterische Unterschiede wirksam werden?

Für die Reihe Cyclohexen, Cyclopenten, Norbornen ist eine ähnliche Elektronendichte der CC-Doppelbindungen anzunehmen. Die Ionisationspotentiale sind sehr ähnlich und stehen in keiner Beziehung zur Ringspannung (Tab. 28).

Tabelle 28 Ionisationspotentiale von Cycloalkenen und Buten-2 (Meßmethode: Photoelektronen-Spektroskopie)

Alken	Ionisationspotential [eV]
Cyclohexen	9.13 (Lit. 187), 9.12 (Lit. 206)
Cyclopenten	9.22 (Lit. 187), 9.18 (Lit. 206)
Norbornen	8.97 (Lit. 207)
cis-Buten-2	9.12 (Lit. 208)
trans-Buten-2	9.12 (Lit. 208), 9.11 (Lit. 209)

*) Sterische Effekte sind letztlich auch elektronischer Natur. Als "sterischer" Effekt sei die van der Waals-Repulsion von Substituenten im Übergangszustand der Reaktion definiert (Ortho-Effekt). Der "sterische" Effekt sei dadurch gegen den elektronischen abgegrenzt, daß seine Wirkung auf Kinetik und Regiochemie der Adduktbildung ohne einen Einfluß auf Orbitalenergie und Atomorbital-Koeffizienten der reagierenden π-Bindung zustande kommt.

Eine Veränderung der elektronischen Aktivierung der Cycloalken-Doppelbindung müßte sich auch in den Hammettschen Reaktionskonstanten der Cycloadditionen von arylsubstituierten 1.3-Dipolen widerspiegeln; für Arylazid-Additionen an Cyclopenten und Norbornen wurden fast gleiche ρ-Werte beobachtet, nämlich +0.88 und +0.90 (Lit. 170).

Nach Beckett, Freeman und Pitzer (Lit. 200a) ist die 4-ständige Methylengruppe des Cyclopentens um ca. 0.3 Å aus der Ebene der anderen Ringzentren abgebeugt; Rathjens (Lit. 200b) fand einen Diederwinkel von 22^0 zwischen den beiden Ebenen C-1 bis C-4 und C-3 bis C-5. Strukturdaten für das Norbornen wurden bisher nicht veröffentlicht. Die Parameter des ähnlich gebauten Norbornans (Lit. 201) und Daten von Camphan-Derivaten (Lit. 202) zeigen, daß der Methylenkohlenstoff des bicyclischen Systems um ca. 0.9 Å aus der x,y-Ebene herausragt (Abb. 17). Der Diederwinkel zwischen der Ebene C-1 bis C-4 und der durch C-1, C-7 und C-4 definierten Ebene beträgt 60^0. Experimentelle Strukturdaten für Cyclohexen fehlen leider. Nach der Vektoranalyse von Corey und Sneen (Lit. 203a) ragen C-5 und C-6 um 0.43 Å aus der x,y-Ebene heraus. Lister (Lit. 203b) schlug für die stabilste Konformation einen Diederwinkel von 18^0 zwischen den Ebenen C-1 bis C-4 und C-3 bis C-5 vor; eine ähnliche Abbeugung von C-5 und C-6 aus der Ebene der anderen Ringzentren nahmen auch Wiberg und Nist (Lit. 203c) an. Die modifizierte Bootform des Cyclohexens ist um 2.7 kcal/mol energiereicher als die Halbsesselform (Lit. 200a); im folgenden wird allein die letztere berücksichtigt (I in Abb. 17).

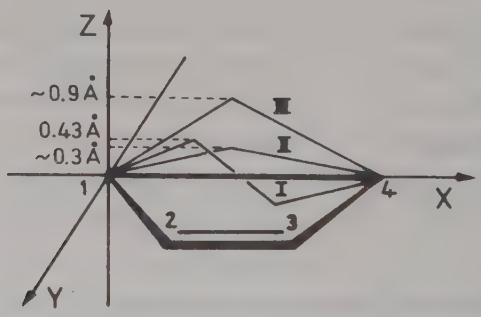


Abb. 17 Struktur der Kohlenstoffgerüste von Cyclohexen (I), Cyclopenten (II) und Norbornen (III). Die CC-Doppelbindung und die α-ständigen Kohlenstoffatome liegen in der x,y-Ebene

Molekülmodelle zeigen, daß der Wasserstoff am C-5 des Cyclopentens und Cyclohexens weiter von der CC-Doppelbindung entfernt ist und weniger aus der Ebene C-1 bis C-4 herausragt als das 7-H im Norbornen. Der exo-Angriff des 1.3-Dipols (Lit. 204) auf Norbornen wird durch das 7-H stärker gehindert als der Angriff auf Cyclopenten (aus Torsionsgründen (vgl. Lit. 205) wohl ebenfalls exo ablaufend) und Cyclohexen.

Ein reaktionsfördernder Faktor bei der 1.3-Dipolaren Cycloaddition ist die Ringspannung des Cycloalkens, die aus der Deformation der C-C=C-Winkel ω und aus der konformativen Wechselwirkung von 1-H mit 2-H bzw. von 3-H mit 4-H (Torsionswinkel φ) resultiert. Nach Garbisch et al. (Lit. 210) läßt sich der Einfluß der Ringspannung auf die Cycloalken-Reaktivität mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\Delta E = E_\omega + E_\varphi - E^*_\omega - E^*_\varphi$$

Die gesternten Größen sind die des Übergangszustands und diejenigen ohne Stern die des Grundzustands. Zu beachten ist, daß ein Teil der Cyclopenten-Spannung im Übergangszustand gelöst wird, obwohl das Cyclopentan um 0.4 kcal/mol reicher an Spannung ist als Cyclopenten. Umgekehrt führt die Addition an Cyclohexen zunächst zu geringfügiger Zunahme der Spannung, obwohl Cyclohexan um 1.1 kcal/mol ärmer an Spannung ist als Cyclohexen (Spannungsenergien: Lit. 211). Unter bestimmten (nicht ganz durchsichtigen) Annahmen gelangten Garbisch et al. (Lit. 210) zu folgenden geschätzten Parametern:

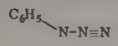
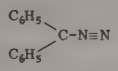
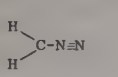
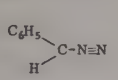
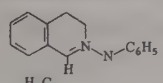
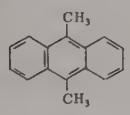
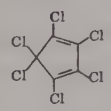
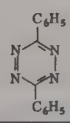
Cycloalken	Ringspannung ($E_\omega + E_\varphi$) im Grundzustand [kcal/mol]	Ringspannung ($E^*_\omega + E^*_\varphi$) im Übergangszustand [kcal/mol]	Spannungsänderung ΔE [kcal/mol]
Cyclohexen	1.14	1.76	+0.62
Cyclopenten	4.86	3.02	-1.84
Norbornen	10.88	6.70	-4.18

Demnach sollte die Cycloaddition an Cyclopenten um $\Delta\Delta G^\ddagger$ = 2.5 kcal/mol bevorzugt sein vor der an Cyclohexen, was bei 80° einer 40mal größeren Additionskonstante entspricht. Analog lassen $\Delta\Delta G^\ddagger$ = 2.3 kcal/mol zwischen Norbornen und Cyclopenten eine Geschwindigkeitsänderung um den Faktor 30 erwarten. Bei Diimin-Reduktionen, die wie 1.3-Dipolare Cycloadditionen einem Mehrzentrenmechanismus mit "aromatischem" Übergangszustand folgen, fanden Garbisch et al. Geschwindigkeitsverhältnisse von 1:16:450 für Cyclohexen, Cyclopenten und Norbornen.

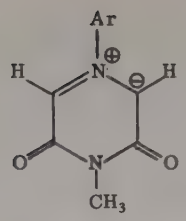
Der für Norbornen zu erwartende Geschwindigkeitsvorzug vor Cyclopenten und Cyclohexen wird durch die stärkere sterische Wechselwirkung zwischen der Norbornen-Methylenbrücke und den Substituenten des 1.3-Dipols gemindert, wenn letztere einen großen Raumanspruch besitzen. Tab. 29 gibt eine Übersicht über Geschwindigkeitskonstanten von Mehrzentren-Cycloadditionen, die dem Schema $[{}_{\pi}4_s + {}_{\pi}2_s]$ folgen. $\varkappa_1$ ist das Reaktivitätsverhältnis von Cyclopenten zu Cyclohexen, $\varkappa_2$ dasjenige von Norbornen zu Cyclopenten. Man erkennt, daß sich die $\varkappa_1$-Werte für sterisch und elektronisch unterschiedliche 1.3-Dipole nur um einen Faktor 5 unterscheiden; etwas größer sind die Unterschiede in den $\varkappa_2$-Werten (bis zu Faktor 17). Die geringsten $\varkappa_2$-Werte werden bei den Diels-Alder-Reaktionen cyclischer Diene gefunden. Hier müssen die Substituenten am Diensystem notwendig in eine stärkere van der Waals-Wechselwirkung mit der Methylenbrücke des Norbornens treten. Beim Hexachlorcyclopentadien wird der erwartete Vorzug des Norbornens vor Cyclopenten (2.3 kcal/mol) durch die im Vergleich zum Cyclopenten stärkere sterische Wechselwirkung mit dem Dien gerade kompensiert ($\varkappa_2 = 1.2$). Leider fehlen entsprechende $\varkappa_2$-Werte für cyclische 1.3-Dipole; sie sollten eine ähnliche sterisch bedingte Depression aufweisen.

Möglicherweise gehen die Änderungen der $\varkappa_2$-Werte der 1.3-Dipole in Tab. 30 auf sterische Substituenteneffekte zurück; deren Größenordnung würde allerdings 1.7 kcal/mol nicht überschreiten. Zweifel an dieser Deutung weckt der $\varkappa_2$-Wert des Diphenyldiazomethans, für das man einen kleineren Wert erwartet hätte. Der Mangel an weiteren kinetischen Daten erschwert vorerst jeglichen Rückschluß.
Auch massive sterische Belastung des 1.3-Dipols bringt die Cycloaddition an Norbornen nicht zum Erliegen. So wurden Norbornen-Cycloaddukte (bzw. Folgeprodukte) des N-Phenyl-sydnons (Ausbeute 44%, Lit. 212), des 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-oxids (55%, Lit. 213) und des cyclischen Azomethinylids 133 (33%, Lit. 214) gefaßt. Die mit 88% Ausbeute verlaufende Addition von 9.10-Dimethylanthracen an Norbornen (Lit. 163, 175) zeigt, daß auch die Reaktionen cyclischer Diene noch ablaufen. Acyclische 1.3-Dipole mit raumerfüllenden Substituenten liefern stets hohe Ausbeuten an Cycloaddukt und zwar: Diazofluoren 88% (Lit. 10), Diphenyldiazomethan 91% (Lit. 10), Azomethinimin 134, 94% (Lit. 215) und Carbonylylid 135 88% (Lit. 216). Es ist allerdings nicht erlaubt, aus präparativen Resultaten Aussagen über den Betrag sterischer Substituenteneffekte herzuleiten.

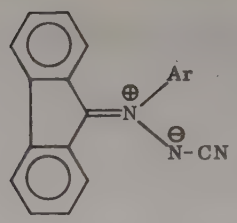
Tabelle 29 Reaktionskonstanten von $[{}_{\pi}4_s + {}_{\pi}2_s]$-Mehrzentren-Cycloadditionen an Cycloalkene

Nr.	4π-Komponente	Add.konstante Solvens, Temp.	Cyclohexen	Cyclopenten	Norbornen	x_1	x_2	Lit.
1		$k_2 \cdot 10^7$ (CCl_4, 25°)	0.033	1.86	188	56	101	170
2		$k_2 \cdot 10^7$ (DMF, 40°)	-	4.4	383	-	87	S. 71
3		$k_2 \cdot 10^7$ (DMF, 25°)	≤ 0.4	27.4	2 170	≥ 69	79	S. 71
4		$k_2 \cdot 10^7$ (DMF, 25°)	-	16.6	894	-	54	Tab. 38, 39
5	$C_6H_5-C\equiv N-O$	$k_{rel.}$ a) (Äther, 5°)	0.0025	0.212	15.3	85	72	162
6	$C_6H_5-C\equiv N-N(C_6H_5)$	$k_{rel.}$ b) (Benzol, 80°)	0.0125	0.216	3.12	17	14	191
7		$k_2 \cdot 10^7$ (Chlorbenzol, 50°)	-	18 000	910 000	-	51	190
8		$k_2 \cdot 10^7$ (Toluol, 120°)	-	82	490	-	6.0	169
9		$k_2 \cdot 10^7$ (Dioxan, 130°)	-	78	360	-	4.6	175
10		$k_2 \cdot 10^7$ (Dioxan, 130°)	29	590	720	20	1.2	175
		$k_{1,pseudo}$ c) (ohne, 78°)	66	1 400	-	21	-	217
11		$k_2 \cdot 10^7$ (Nitrobenzol, 120°)	990	98 700	-	100	-	175
12		$k_{rel.}$ d) (80°)	1.00	15.5	450	16	29	210

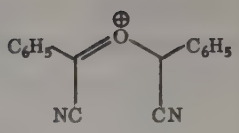
a) Konkurrenzmethode, k_2(Äthylen) = 1.00; b) Konkurrenzmethode, k_2(Crotonsäure-äthylester) = 1.00;
c) dilatometrische Messung, [Hexachlorcyclopentadien]/[Cycloalken] = 3 : 1, ohne Solvens; d) Konkurrenzmethode, k_2(Cyclohexen) = 1.00. Diimin wurde aus p-Toluolsulfonylhydrazin freigesetzt, Solvens: Diglyme/Triäthylamin = 10 : 1.



133



134



135

Die relativ hohen Ausbeuten bei der Addition sterisch anspruchsvoller 1.3-Dipole an Norbornen erscheinen zunächst erstaunlich: es kann nämlich kein Orientierungskomplex mit parallelen Ebenen für 1.3-Dipol und Dipolarophil durchlaufen werden, der die maximale π-Überlappung gewährt [a]. Dies benachteiligt den Übergangszustand jedoch nicht drastisch: als Folge der Umhybridisierung bei der Addition tritt sowieso eine Abwinkelung der oben erwähnten Gerüstebenen in Richtung auf das Cycloaddukt ein [b], wodurch die sterische Wechselwirkung mit der Norbornen-Methylenbrücke gemindert wird.

---

a) Bereits zu Beginn der Addition eines cyclischen 1.3-Dipols muß die Ebene C-1 bis C-4 gegen die Ringebene des 1.3-Dipols um mehr als 20^0 geneigt sein.

b) Dieser Faktor ist wohl mitverantwortlich dafür, daß bei den in Kap. VI G und H untersuchten 1.3-Dipolaren Cycloadditionen keine großen sterischen Substituenteneffekte festzustellen waren. Die Zerlegung des Aktivierungsvorgangs (Abbeugung linearer 1.3-Dipole, Bildung des Zwei-Ebenen-Orientierungskomplexes und Umhybridisierung) ist nur formal (vgl. Lit. 165) und entspricht nicht einem zeitlichen Nacheinander; reaktivitätsbestimmend ist allein der Übergangszustand!

VI. MO-Störungstheoretische Interpretation von Substituenteneffekten bei Diazoalkan-Cycloadditionen

A. Reaktivitätsphänomene

1. Allgemeines

Die 1.3-Dipolare Cycloaddition unterliegt als Mehrzentrenreaktion dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie (Lit. 218). Nur diejenigen Molekülorbitale der Reaktionspartner, die derselben Symmetrierasse bezüglich eines den Gesamtprozeßbeherrschenden Symmetrieelements (C_s) angehören, beteiligen sich an der bindenden Wechselwirkung. Der 1.3-Dipol besitzt das elektronische System des Allylanions (Lit. 19, 165). Die thermische Cycloaddition an die Mehrfachbindung des Dipolarophils, die zwei π-Elektronen zur Verfügung stellt, folgt dem Schema $[{}_{\pi}4_s + {}_{\pi}2_s]$.

Das höchste, besetzte π-MO des 1.3-Dipols (HO_D) tritt mit dem niedrigsten, unbesetzten π-MO des Äthylens (LU_E) in Wechselwirkung, ebenso das HO_E mit dem LU_D. Fukui (Lit. 219) zeigte, daß in erster Näherung nur die Wechselwirkung dieser "Grenzorbitale" Bedeutung für die Stabilisierungsenergie hat. Sustmann (Lit. 30, 31, 220) wandte das Prinzip von Fukui auf die 1.3-Dipolare Cycloaddition an und untersuchte die Beziehungen zwischen den Grenzorbital-Energien und der Reaktivität.
Die Anwendung der MO-Störungstheorie (Lit. 221) auf die beiden Grenzorbital-Wechselwirkungen führt zu Gl. (4):

$$\Delta E = \frac{((C_I \cdot c_1 + C_{II} \cdot c_3)\beta)^2}{E_{HO_E} - E_{LU_D}} + \frac{((C_1 \cdot c_I + C_3 \cdot c_{II})\beta)^2}{E_{HO_D} - E_{LU_E}} \qquad (4)$$

C und c sind die Koeffizienten der Orbital-Wellenfunktion an dem durch Index gekennzeichneten Atom im 1.3-Dipol (arabische Numerierung) bzw. im Dipolarophil (römische Numerierung). Große C stehen für HO-, kleine für LU-Orbitale. E ist das Energieniveau des durch Index gekennzeichneten Orbitals. Gl. (4) vernachlässigt "closed-shell"-Repulsionen und Coulomb-Kräfte zwischen den Komponenten; diese Terme haben normalerweise geringe Bedeutung für 1.3-Dipolare Cycloadditionen (Lit. 32). Das Resonanzintegral β der neuen σ-Bindungen hängt von der Entfernung und von der Natur der beteiligten Atome ab.

Bei der Interpretation von Reaktivitätsphänomenen wurde von Sustmann (Lit. 30, 31) nur der Substituenteneinfluß auf den Nenner der Gl. (4) betrachtet. Der Beitrag des Zählers wurde näherungsweise mit $A.\beta^2$ konstant gesetzt. Wenn ein elektronen-anziehender Substituent im Äthylen die Orbitalenergie von HO_E und LU_E um +x senkt (Störung 1. Ordnung) und man den Abstand der Grenzorbitalniveaus von 1.3-Dipol und Äthylen in Gl. (4) als D_1 und D_2 bezeichnet, kommt man zu Gl. (5).

$$\Delta E = \left(\frac{1}{D_1-x} + \frac{1}{D_2+x}\right) A.\beta^2 \qquad (5)$$

Die beiden Terme der Gl. (5) werden durch hyperbolische Kurven beschreiben (Abb. 18, ausgezogene Kurvenzüge); die Summation ergibt eine parabelähnliche Funktion (gestrichelt).

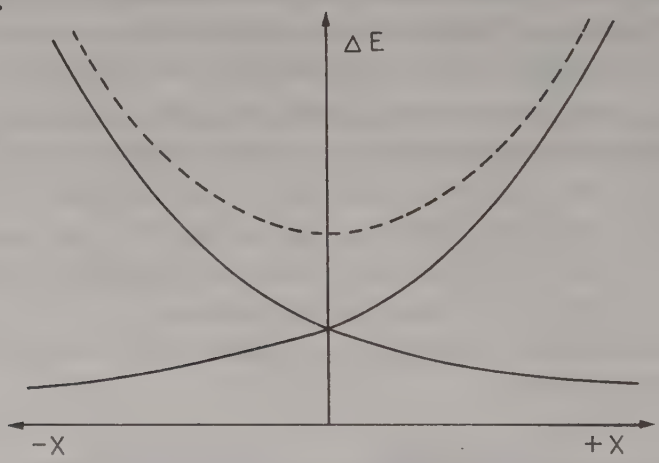


Abb. 18 Einfluß elektronischer Substituenteneffekte auf die Stabilisierungsenergie ΔE (Gl. 5) für den Fall $D_1 = D_2$

Das relative Verhältnis der Grenzorbitalabstände D_1 und D_2 beeinflußt die Abstufung der dipolaren und dipolarophilen Reaktivität charakteristisch (Lit. 220).

1. Im Fall $D_1 \approx D_2$ bestimmen beide Wechselwirkungen die Reaktivität. Die Störung durch einen elektronenanziehenden Äthylen-Substituenten beeinflußt die beiden Terme der Gl. (5) nicht gleichartig. Die Abstandsverringerung von D_1 durch Senkung des LU_E ist wirksamer als die Abstandsvergrößerung von D_2 durch Anhebung des HO_E um denselben Betrag. Entsprechendes gilt für die Störung durch einen elektronenabgebenden Äthylen-Substituenten. Die abstands-verringernde Wirkung auf D_2 ist effektiver als

die abstands-vergrößernde Wirkung auf D_1. Nach Abb. 18 wird die Stabilisierungsenergie ΔE sowohl durch elektronen-anziehende (+x) als auch durch elektronen-abgebende (-x) Substituenten vergrößert. Dies gilt gleichermaßen auch für Substituenten im 1.3-Dipol.

Gl. (5) ist die mathematische Formulierung des elektronischen Komplementärprinzips der 1.3-Dipolaren Cycloaddition (Lit. 158, 170) bzw. konzertierter Cycloadditionen allgemein. Beispielsweise reagieren elektronenarme Azide besonders schnell mit elektronenreichen Dipolarophilen, weil der Grenzorbitalabstand D_2 wegen des relativ niedrigen LU(Azid) und des relativ hohen HO_E besonders gering ist. Trägt man die log k_2-Werte der Phenylazid-Cycloadditionen gegen die Ionisationspotentiale der Dipolarophile auf (Lit. 31), so erhält man eine parabolische Kurve von der Art der in Abb. 18 dargestellten.

2. Für $\underline{D_1 \neq D_2}$ liefert die mit dem geringeren energetischen Abstand verbundene Wechselwirkung den dominanten Beitrag zur Stabilisierungsenergie ΔE. Die zweite, weniger wirksame Grenzorbitalwechselwirkung sei in Anlehnung an genetische Begriffe als "rezessiv" bezeichnet, um auszudrücken, daß ihre Wirkung im Erscheinungsbild zu vernachlässigen ist, aber latent vorhanden ist und bei einer Veränderung der elektronischen Situation wieder in Erscheinung tritt. Die Störung x durch Substituenten kommt im dominanten Term der Gl. (5) stärker zum Ausdruck als im rezessiven. Bei $D_1 < D_2$ wird die RG der Cycloaddition durch elektronen-anziehende Substituenten im Dipolarophil und elektronen-abgebende im 1.3-Dipol gesteigert, während bei $D_2 < D_1$ elektronen-abgebende Substituenten im Dipolarophil und elektronen-anziehende im 1.3-Dipol beschleunigend wirken. Sind D_1 und D_2 sehr verschieden, so bleibt vom Diagramm der Abb. 18 nur ein Hyperbelast übrig; Teilstücke daraus können näherungsweise als linear behandelt werden.

Außer durch Substituenten an den reaktiven Zentren von Dipol oder Dipolarophil wird der Abstand der Grenzorbitale auch durch die Einführung von Heteroatomen verändert, die in der Folge O > N eine Absenkung der HO- und LU-Energien bewirken.

Die HO-Energien der 1.3-Dipole und der Dipolarophile können durch experimentell bestimmte Ionisationspotentiale angenähert werden (Koopmans Theorem). Ein Maß für die entsprechenden LU-Energien bieten die Elektronenaffinitäten. Da letztere für 1.3-Dipole und Dipolarophile nur in wenigen Fällen bekannt sind, erwies sich die Aufstellung von Orbitalenergie-Diagrammen als problematisch. Sustmann (Lit. 30, 31)

nahm in grober Näherung eine Substituenten-Störung 1. Ordnung an, durch die HO- und LU-Energien in gleichem Maß verändert werden. Der Autor verwendete auch bei LU_E-kontrollierten Reaktionen (Phenylazid + elektronen-arme Dipolarophile) die Ionisationspotentiale als Maß für die Veränderung der LU_E-Energie. Houk (Lit. 32, 33) kombinierte das Konzept von Sustmann mit der Betrachtung des Zählers in Gl. (4) und leitete die Regioselektivität 1.3-Dipolarer Cycloadditionen ab. Die Dipolarophile wurden nach der Art der durch den Dipolarophil-Substituenten hervorgerufenen Störung in 4 Klassen unterteilt: Äthylen, konjugierte Äthylene, elektronen-anziehend und elektronen-abgebend substituierte Äthylene. Die HO-Energien wurden nach dem Koopmans-Theorem den negativ genommenen Ionisationspotentialen gleichgesetzt. LU-Energien wurden nach Gl. (6) angenähert.

$$E_{LU} = -IP + E_{\pi \rightarrow \pi^*} + \Delta E(\text{Elektronenrepulsion}) \qquad (6)$$

Dabei ist $E_{\pi \rightarrow \pi^*}$ die Energie des spektroskopischen $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergangs und ΔE(Elektronenrepulsion) ein Term, der der unterschiedlichen Elektronenrepulsion im π- und π^*-Zustand Rechnung trägt.

2. HO_D-kontrollierte Cycloadditionen der Diazoalkane

Houk schloß bereits, daß Diazomethan-Cycloadditionen an konjugierte und elektronen-arme Dipolarophile schneller ablaufen müssen als die an Äthylen und daß die dipolare Aktivitätsfolge CH_3-CHN_2 > CH_2N_2 > $C_2H_5O_2C$-CHN_2 mit der Dominanz der HO_D-LU_E-Wechselwirkung vereinbar ist. Die kurz und allgemein gehaltene Interpretation (Lit. 33) des amerikanischen Autors sei im folgenden erweitert, wobei auch sterische Substituenteneffekte berücksichtigt werden sollen.

Tab. 30 enthält die den negativen Ionisationspotentialen entsprechenden HO-Energien und die nach Gl. (6) berechneten LU-Energien für Cycloadditionen des Diazomethans an 12 Alkene [a]. Die Ionisationspotentiale wurden mit 2 Ausnahmen photoelektronisch gemessen. Bei 1-Hexen, dessen Photoelektronen-Ionisationspotential nicht bekannt ist,

---

[a] Cyclopenten und Norbornen wurden nicht aufgenommen, da der reaktivitätsfördernde Beitrag der Winkelspannung (Kap. VI H) von Gl. (5) nicht erfaßt wird. Nicht erfaßt bleiben auch Beiträge aus einer gestörten Koplanarität des Dipolarophils, beispielsweise beim Maleinester und Mesaconester (vgl. Lit. 157), die ebenfalls nicht in die folgenden Betrachtungen einbezogen wurden.

wurde das Photoionisationspotential verwendet. Das von Sustmann gemessene Photoelektronen-Ionisationspotential des Butyl-vinyläthers (9.1 eV) erscheint im Vergleich zu Hexen und Cyclohexen zu hoch; es wurde daher durch das von Ledwith et al. (Lit. 222) aus einem Charge-transfer-Übergang bestimmte Ionisationspotential des Äthyl-vinyläthers (8.80 eV) ersetzt. Das ΔE(Elektronenrepulsion) sollte nach Houk für gleichartige Komponenten (substituierte Äthylene) weitgehend konstant sein und wurde mit +4.3 eV eingesetzt. Der Vergleich zwischen den nach Gl. (6) berechneten LU-Energien des Acrylsäureesters (-0.4 eV) und Fumarsäureesters (-1.0 eV) mit den negativen polarographisch bestimmten Elektronenaffinitäten (-0.25 eV bzw. -0.6 eV; Lit. 183) zeigt, daß die Approximation von LU-Energien aus Ionisationspotentialen und $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen leidlich gute Werte liefert. Ebenso stimmen die berechneten LU-Energien des Äthylens (+ 1.5 eV) und Butadiens (+0.9 eV) einigermaßen mit negativen quantenmechanisch berechneten Elektronenaffinitäten (+1.81 eV bzw. +0.34 eV; Lit. 192) überein.

Diazomethan besitzt ein Elektronenstoß-Ionisationspotential von 9.03 eV (Lit. 186) und eine $\pi \rightarrow \pi^*$-Absorption von ca. 5.7 eV (Lit. 223, 224). Als LU-Energie des Allylanion-Orbitals im Diazomethan wurde der von Houk (Lit. 32) geschätzte Wert von +1.8 eV übernommen. Aus den obigen Energiedaten ergeben sich die Grenzorbitalabstände in den letzten beiden Spalten der Tab. 30; die dominante Wechselwirkung wurde jeweils unterstrichen.

Man erkennt, daß Diazomethan-Cycloadditionen an carbonyl-substituierte und alkylierte Äthylene HO_D-kontrolliert ablaufen. Auch die Cycloadditionen an 1-substituierte Butadiene (R = C_6H_5, H, CH_3) unterliegen der HO_D-Kontrolle; erst die elektronen-abgebende Methoxylgruppe hebt die Grenzorbitale des Butadiens so stark an, daß beide Grenzorbitalabstände ähnlich werden. Aus Tab. 30 läßt sich folgende Reaktivitätsfolge herleiten:

Fumarsäureester > Acrylsäureester > Methacrylsäureester > Crotonsäureester > 1-substituierte Butadiene > Äthylen > Butyl-vinyläther > 1-Hexen > Cyclohexen.

Der Vergleich mit den kinetischen Daten der Tab. 21 ergibt folgende stärkeren Abweichungen: Butyl-vinyläther reagiert 44mal <u>langsamer</u> als 1-Hexen; Äthylen reagiert 15mal <u>rascher</u> als 1-Methoxy-butadien. Als Fehlerquelle kommt die grobe Approximation

Tabelle 30 Grenzorbitalenergien und Grenzorbitalabstände für Cycloadditionen des Diazomethans (HO_D: -9.03 eV, LU_D: +1.8 eV) an Alkene

Alken	HO_E = -IP [eV]; (Lit.)	π—π^*-Abs. [eV] Lit. 225	LU_E [eV] nach Gl. (6)	Orbitalabstände HO_D-LU_E [eV]	LU_D-HO_E [eV]
Fumarsäureester	-11.23 (226)	5.9	-1.0	8.0	13.0
Acrylsäureester	-10.72 (226)	6.0	-0.4	8.6	12.5
Methacrylsäureester	-10.28 (226)	5.9	-0.1	8.9	12.1
Crotonsäureester	-10.11 (226)	5.9	+0.1	9.1	11.9
trans-1-Phenyl-butadien	- 8.16 (227)	4.5	+0.6	9.6	10.0
Butadien	- 9.08 (227)	5.7	+0.9	9.9	10.9
trans-Piperylen	- 8.78 (227)	5.6	+1.1	10.1	10.6
trans-1-Methoxy-butadien	- 8.21 (227)	5.3	+1.4	10.4	10.0
Äthylen	-10.51 (188)	7.7	+1.5	10.5	12.3
1-Hexen *	- 9.45 (228)	6.9	+1.7	10.7	11.5
n-Butyl-vinyläther *	- 8.80 (222) (- 9.1) (187)	6.5	+2.0 (+1.7)	11.0 (10.7)	10.6 (10.9)
Cyclohexen	- 9.13 (187)	7.0	+2.2	11.2	10.9

* siehe Text

der Orbitalenergien in Betracht*); bereits eine Verschiebung der Diazomethan-Orbitale um 0.4 eV nach höherer Energie (d.h. HO_D -8.6 eV, LU_D +2.2 eV) würde eine leidlich gute Übereinstimmung von Experiment und Erwartung ergeben. Insbesondere würden die Diazomethan-Additionen an 1-Methoxy-butadien, Butylvinyläther und Cyclohexen, für die Tab. 30 ein geringes Überwiegen der LU_D-HO_E-Wechselwirkung ausweist, durch die "übliche" HO_D-LU_E-Wechselwirkung beherrscht werden.

Abb. 19 bietet für zehn Dipolarophile eine lineare Beziehung der log k_2-Werte der Diazomethan-Cycloadditionen mit den reziproken Orbitalabständen HO_D-LU_E der Tab. 30.

---

*) Nur die relativen Änderungen der Orbitalenergien in einer Reihe gleichartiger Komponenten werden leidlich genau erfaßt; die Fehler beim Vergleich verschiedenartiger Komponenten (z.B. Alkene und Diazomethan) können beträchtlich sein!

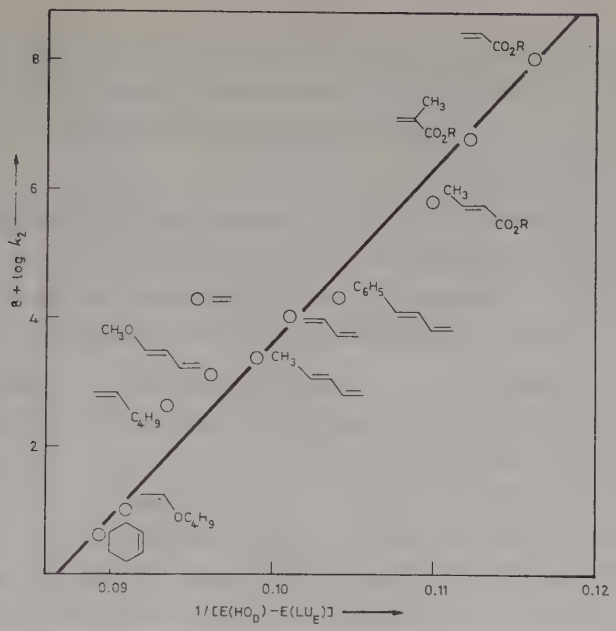


Abb. 19 Beziehung zwischen log k_2 der Diazomethan-Cycloadditionen an Alkene und den reziproken Grenzorbitalabständen HO_D-LU_E der Tab. 30

1-Methoxy-butadien, Butyl-vinyläther und Cyclohexen fügen sich der Geraden der anderen Alkene; Anzeichen für einen gleichwertigen Beitrag der LU_D-HO_E-Wechselwirkung bei den Cycloadditionen dieser drei Alkene liegen damit nicht vor. Äthylen weicht um eine Zehnerpotenz von der Geraden der anderen Alkene ab. Vielleicht resultiert der Unterschied daraus, daß die substituierten Äthylene im Übergangszustand einen Teil der Konjugationsenergie zwischen Substituenten und CC-Doppelbindung opfern müssen und deshalb langsamer reagieren, als nach Gl. (5) berechnet. Die lineare Beziehung scheint eine Bestätigung des MO-theoretischen Konzepts (Gl. 5) zu geben. Die Absenkung des LU_E um 1 eV bewirkt eine Geschwindigkeitsbeschleunigung um den Faktor 160, das entspricht $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 3.0 kcal/mol. Offensichtlich bewegen sich die hier untersuchten Diazomethan-Cycloadditionen auf dem steilen Abfall des rechten Hyperbelastes der Abb. 18, wobei die HO_E - LU_D-Wechselwirkung vernachlässigbar bleibt.

Abb. 19 widerlegt den Diradikalmechanismus (Lit. 20-22). Die Reaktivitätsfolge der Abb. 19 ist nicht diejenige zunehmender Radikal-Stabilisierung durch den äthylenischen

Substituenten R. Wenn der 1.3-Dipol konstant gehalten wird, sollten die freien Aktivierungsenergien der Diradikalbildung (Übergangszustand muß dem Diradikal strukturell nahestehen) unmittelbar die Stabilisierungsenergie des aus dem Dipolarophil hervorgehenden Radikals reflektieren.

Die nucleophil-zweistufige Addition des Diazomethans an das Alken ist dagegen aufgrund der Abb. 19 nicht auszuschließen. Allerdings sollte der Einfluß der Dipolarophil-Substituenten bei der zweistufig-polaren Addition wohl größer sein als im vorliegenden Fall, da der Übergang der Zweistufenreaktion dem Zwitterion nahestehen sollte.

Abb. 19 läßt eine Beteiligung sterischer Substituenteneffekte nicht erkennen; Crotonsäureester und Methacrylsäureester fügen sich der Geraden der monosubstituierten Äthylene. Die Unsicherheit der aus Ionisationspotentialen und $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergängen erhaltenen HO- und LU-Energien erlaubt jedoch nicht, aus Abweichungen von der Geraden quantitative Aussagen über sterische Effekte herzuleiten; auch die leidlich gute Linearität sollte nicht überinterpretiert werden. Abweichungen von 1-2 Zehnerpotenzen ($\leq$ 2.5 kcal/mol) in den k_2-Werten können noch in die Fehlergrenze fallen (siehe dazu Kap. VI C).
In Abb. 20 wurden die log k_2-Werte der Diphenyldiazomethan-Cycloadditionen an vier elektronenarme Alkene gegen die aus Einelektronen-Halbwellen-Reduktionspotentialen erhaltenen Elektronenaffinitäten (EA) von Briegleb (Lit. 183) aufgetragen. Leider fehlen EA-Werte für weitere kinetisch untersuchte Alkene. Daß Tetracyanäthylen sich derselben Geraden fügt wie die weniger elektronenverarmten Alkene, wäre mit der Mehrzentren-Cycloaddition zu vereinbaren. Die Steigung der Geraden beträgt etwa m = 1.5; bei einer Absenkung des LU_E um 1 eV steigt die RG der Diphenyldiazomethan-Addition um einen Faktor von ca. 30 ($\Delta\Delta G^{\ddagger} \approx$ 2 kcal/mol).

Abb. 19 zeigte, daß 1-substituierte Butadiene sich gut in die lineare Beziehung der anderen Alkene eingliedern. Die hohen ρ-Werte der Diazomethan-Addition (ρ = +4.3) und der Diphenyldiazomethan-Addition (ρ =+2.9) sind also nicht als Hinweis auf einen zweistufig-polaren Mechanismus zu verstehen, sondern entsprechen lediglich dem geringeren Abstand zwischen Substituent und reagierender π-Bindung (geringere Dämpfung des Substituenteneffekts). Das positive Vorzeichen dieser und verwandter Cycloadditionen (Diazomethan + p-substituierte Styrole: ρ = +1.2) unterstreicht, daß die HO_D-LU_E-Wechselwirkung beherrschend ist. Die Linearität der Hammett-Beziehungen bleibt bis in den Bereich der elektronenreichen Glieder (p-Methoxy-styrol, 1-Methoxy-butadien)

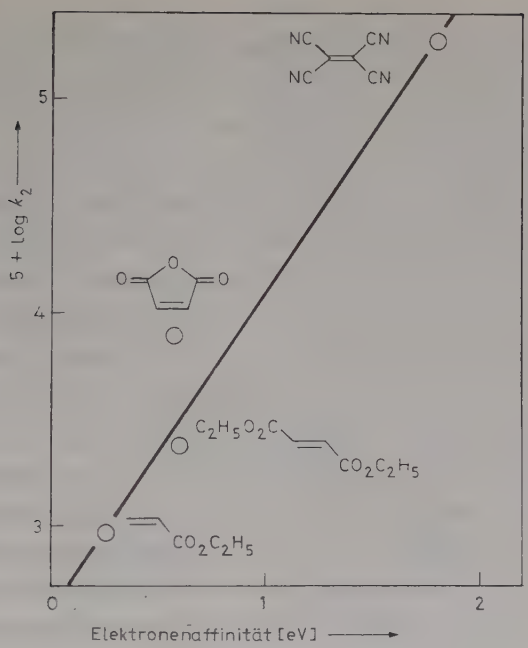


Abb. 20 Beziehung zwischen log k_2 der Diphenyldiazomethan-Cycloadditionen an Alkene und den Elektronenaffinitäten der Alkene

erhalten; der Übergang zur vorwiegend LU_D-HO_E-bestimmten Addition findet also nicht statt.

Entsprechend dem Komplementärprinzip (Gl. 5) findet man für Cycloadditionen kernsubstituierter Phenyldiazomethane an Alkene nur negative ρ-Werte (Acrylsäureester $\rho = -1.7$, Norbornen $\rho = -0.9$). Die Linearität der Hammett-Beziehungen bleibt bis in den Bereich des elektronenarmen p-Cyan- und p-Nitro-phenyldiazomethans erhalten. Diazoessigester addiert Norbornen ca. 20mal langsamer als p-Nitro-phenyldiazomethan (Tab. 18, 19); Dicyan-diazomethan reagiert bei Raumtemp. nicht mit Norbornen (Lit. 229). Diese Resultate lassen erkennen, daß mit einer LU_D-Kontrolle nur bei der Addition elektronenarmer Diazoalkane an Alkene zu rechnen ist, deren Ionisationspotential kleiner als 8.97 eV (Norbornen) ist.

Kinetische Daten (Tab. 19 und Lit. 15) ergeben die Reaktivitätsfolge:

$$CH_3\text{-}CHN_2 > CH_2N_2 > C_6H_5\text{-}CHN_2 > (C_6H_5)_2CN_2 > RO_2C\text{-}CHN_2.$$

Methylsubstitution bewirkt energetische Anhebung, Carbonylsubstitution energetische Absenkung des Diazomethan-HO. Nach CNDO/2-Berechnungen von Bastide (Lit. 230) sollte Phenylsubstitution zu einer Anhebung des Diazomethan-HO führen. Entgegen der Erwartung sind phenylierte Diazomethane jedoch weniger reaktiv als Diazomethan. Außer auf sterische Effekte kann dies auf den teilweisen Verlust der Phenylkonjugation im Übergangszustand zurückgehen. Konjugationsverluste und sterische Effekte werden von Gl. (5) nicht erfaßt! Eine weitere Ursache ist in den im Vergleich zu Diazomethan kleineren Atomorbitalkoeffizienten im HO_D des Phenyldiazomethans (Lit. 230) zu suchen. Vermutlich bewirkt ein Zusammenspiel der drei genannten reaktivitäts-mindernden Faktoren die Überkompensation des Energiegewinns aus dem verringerten HO_D-LU_E-Grenzorbitalabstand der Phenyldiazomethan-Addition.
Tab. 16 und 18 war zu entnehmen, daß der Einfluß der Diazomethan-Substituenten auf die RG bei Cycloadditionen an Acrylester größer ist als bei Cycloadditionen an Norbornen. Gl. (5) liefert die Erklärung: je kleiner D_1 ist, desto stärker muß der Substituenteneinfluß x den Betrag des ersten Terms von Gl. (5) verändern. Für die Acrylester-Additionen ist D_1 um ca. 2.6 eV kleiner als für die Norbornen-Additionen; hieraus folgt ein höherer Substituenteneinfluß bei Cycloadditionen an Acrylester. Mit anderen Worten: Acrylester entfaltet trotz höherer Reaktivität eine größere Selektivität gegen Diazoalkane als Borbornen.

Neben dem Betrag der Grenzorbitalabstände D_1 und D_2 ist auch deren Verhältnis $D_1 : D_2$ entscheidend für die Selektivität. Die Teilkompensation der beiden Terme in Gl. (5) ist verantwortlich für die relativ geringe Selektivität des C.N-Diphenylnitrilimins oder Phenylazids ($D_1 \approx D_2$). Diazoalkane zeigen eine vergleichsweise höhere Selektivität, da eine ausgeprägte Dominanz des ersten Terms von Gl. (5) vorliegt.

3. LU_D-kontrollierte Additionen der Diazoalkane

Nucleophile Additionen von Hydroxid, Cyanid, Sulfit, Thiolen, Aminen, Phosphinen oder metallorganischen Verbindungen finden am terminalen Stickstoff der Diazoalkane statt (Lit. 4). Elektronenreiche Dipolarophile wie Enamine besitzen zwei Möglichkeiten der Reaktion mit Diazoalkanen: die Mehrzentren-Cycloaddition oder die nucleophile Addition am terminalen Stickstoff unter Ausbildung eines Zwitterions. Über die Konkurrenz dieser beiden Reaktionstypen entscheidet vor allem die Art der Diazomethan-Substituenten. Reaktionen des Diazomethans selbst mit Enaminen sind bisher unbekannt. Die

wenigen bekannten Reaktionen substituierter Diazomethane mit Enaminen führten zu drei unterschiedlichen Produkttypen; Tetraminoäthylene ergaben zwei weitere (siehe Kap. III G).

Zunächst seien nur die Reaktionen mit mono-aminosubstituierten Äthylenen betrachtet. Elektronische Substituenteneffekte im Enamin beeinflussen die RG sehr stark. Diazoessigester reagiert bereitwillig mit Pyrrolidino-cyclohexen (Lit. 116), aber nicht mit α-Morpholino-styrol (Lit. 117), dessen Aminorest weniger basisch ist (pK_B-Werte: Morpholin 5.64, Pyrrolidin 2.68). Auch Diphenyldiazomethan addiert Pyrrolidino-cyclohexen (Lit. 118), während die Reaktion mit α-Morpholino-styrol ausbleibt (Lit. 146).

Im Gegensatz zur Diphenyldiazomethan-Addition an Pyrrolidino-cyclohexen, bei der ein acyclisches Produkt entsteht, liefert Diazoessigester mit demselben Enamin ein cyclisches Addukt. Der Mechanismus der Diazoessigester-Cycloaddition ist bisher unbekannt. Vielleicht geht Diazoessigester ebenso wie Diphenyldiazomethan als Primärreaktion eine Azokupplung ein. Über die Stabilisierungsreaktionen des dabei entstehenden Zwitterions könnten dann sterische Effkete entscheiden. Das folgende Reaktionsschema kann die bisher bekannten Literaturbefunde zwanglos erklären.

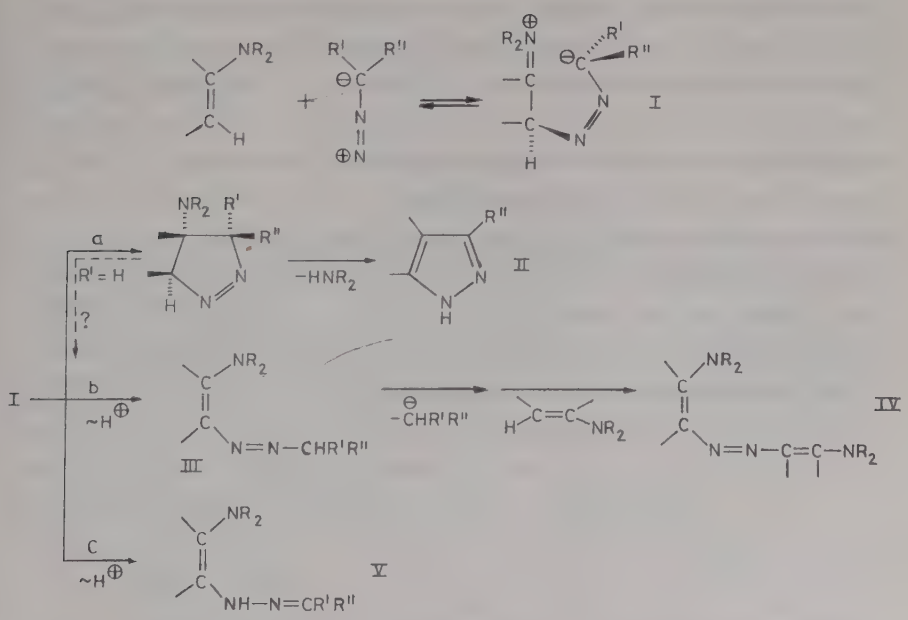
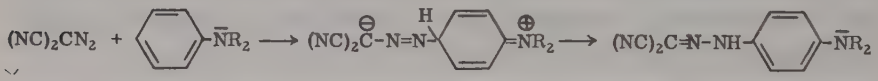


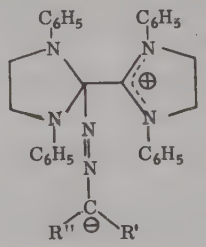
Abb. 21 Reaktionsmöglichkeiten für die Additionen von Diazoalkanen an Enamine

Die Zwitterionen aus monosubstituierten Diazomethanen wie Diazoessigester ($R' = H$, $R'' = CO_2CH_3$) können sich fast ungehindert durch Diazoalkan-Substituenten cyclisieren. Aus dem 1-Pyrazolin entsteht durch Amin-Eliminierung das aromatische Pyrazol II. Beim Zwitterion I, das aus disubstituierten Diazomethanen wie Diphenyldiazomethan ($R' = R'' = C_6H_5$) oder Dimesyl-diazomethan ($R' = R'' = CH_3SO_2$) hervorgeht, wird der Ringschluß durch den voluminösen Diazoalkan-Substituenten R' gehindert (eine zweite Erklärungsmöglichkeit bietet eine geringe Gleichgewichtskonzentration an 1-Pyrazolin, das keine durch Aromatisierung geförderte Amin-Eliminierung eingehen kann). Das Zwitterion I stabilisiert sich durch Prototropie zur Azoverbindung III, aus deren Heterolyse ein Carbanion und ein mesomeriestabilisiertes Vinyldiazoniumion hervorgehen (Lit. 117). Eine erneute Azokupplung des letzteren mit einem zweiten Molekül Enamin führt zum Endprodukt IV. Zwitterionen aus disubstituierten Diazomethanen können sich durch Prototropie zum Hydrazon V stabilisieren. Die Bildung von V findet eine Parallele in der Reaktion von Dicyan-diazomethan mit N.N-Dimethylanilin, bei der ein Hydrazon des Mesoxalsäuredinitrils entsteht (Lit. 229).



Über die Konkurrenz der Reaktionswege a–c wird außer sterischen Effekten der Substituenten R' und R'' auch die Umlagerungsgeschwindigkeit des β-H im Enaminteil von I entscheiden, die einerseits von der Solvenspolarität und möglicherweise auch von der Enaminkonzentration (Basenkatalyse) abhängen sollte. Ist die Umlagerung des β-H genügend langsam, so wäre auch die bisher unbekannte Cyclisierung (Weg a) von Zwitterionen aus disubstituierten Diazoalkanen denkbar.

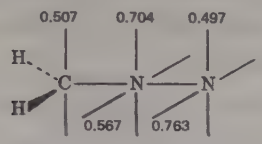
Wie sind die Reaktionen der tetramino-substituierten Äthylene in das allgemeine Reaktionsschema einzuordnen? Disubstituierte Diazomethane ergeben bei der Azokupplung mit der elektronenreichen CC-Doppelbindung das Zwitterion Ia, dessen Cyclisierung wie bei I durch einen voluminösen Rest R' gehindert ist. Im Gegensatz zu I besitzt Ia jedoch kein Proton am C-1. Als Folgereaktion tritt hier die Abspaltung eines nucleophilen Carbens ein (Lit. 120). Monosubstituierte Diazomethane ergeben Diazo-aminale; hier verhindert die Abstraktion des aciden Diazomethan-Protons (Lit. 120) die Bildung von Azinen (über Ia) oder von Pyrazolinen.



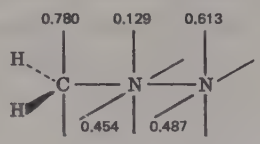
Ia

Welchen Vorteil hat die zweistufig-polare Diazoalkan-Addition an Enamine vor dem Mehrzentrenprozeß? Zu bedenken ist, daß Cycloadditionen des Phenylazids, Diphenylnitrilimins und Benzonitriloxids auch im Bereich der LU_D-Kontrolle als Mehrzentrenprozesse verlaufen (Lit. 170, 165 und 189)!

(LU)



136



137

(HO)

136 und 137 zeigen die von Houk (Lit. 32) nach CNDO/2 berechneten Atomorbitalkoeffizienten des Diazomethans. Man erkennt mäßig große und für beide terminalen Zentren etwa gleiche Koeffizienten im $LU(\pi_x)$; das $LU(\pi_y)$ enthält einen um 0.266 größeren Koeffizienten am N-3 als das $LU(\pi_x)$. Möglicherweise werden deshalb Nucleophile am $LU(\pi_y)$ des terminalen Stickstoffs addiert. Bei der Stickstoffwasserstoffsäure und beim Formonitrilimin ist der Koeffizient am N-3 im $LU(\pi_y)$ nur um 0.144 bzw. 0.120 größer als im $LU(\pi_x)$ und bei der Knallsäure ist π_x- und π_y-Orbital degeneriert. Allerdings ist unbekannt, ob auch in den höher substituierten Diazoalkanen - diese sind es, die mit Enaminen reagieren - noch ein ähnlich großer Unterschied der LU-Koeffizienten am N-3 existiert.

Die zweistufige Diazomethan-Addition an Enamine besitzt gegenüber der Mehrzentren-Addition den Nachteil, daß sie nur von der Bildung einer neuen σ-Bindung profitieren kann, den Vorteil, daß der π_y-Angriff auf das Enamin die Allylanion-Mesomerie des π_x-Orbitals unzerstört beläßt. Welcher der beiden Faktoren überwiegt, läßt sich derzeit kaum abschätzen.

Betrachtet man nun 137, so verwundert nicht, daß alle mechanistisch gesicherten HO_D-kontrollierten Cycloadditionen des Diazomethans Mehrzentrenreaktionen sind. Beide $HO(\pi_x)$-Koeffizienten des 1.3-Dipols sind groß; warum sollte der Übergangszustand also auf die Bindung zum N-3 verzichten? Eine zweistufige π_y-Reaktion scheidet wegen des kleinen $HO(\pi_y)$-Koeffizienten am N-3 von vorneherein aus.

B. Orientierungsphänomene

Gl. (4) zeigt, daß die multiplikative Vereinigung der größten Atomorbitalkoeffizienten in den Grenzorbitalen der Reaktanten zu einem maximalen Gewinn an Stabilisierungsenergie ΔE führt. Wenn die beiden Grenzorbitalabstände D_1 und D_2 sehr verschieden sind, entscheidet die Vereinigung derjenigen Koeffizienten über die Orientierung, die der dominanten Grenzorbital-Kombination angehören.

Houk (Lit. 32, 33) und Bastide (Lit. 231, 232) fanden in diesem störungstheoretischen Prinzip den Schlüssel zum Problem der Orientierung vieler 1.3-Dipolarer Cycloadditionen. CNDO/2-Berechnungen der HO- und LU-Koeffizienten von Diazonium-betainen X-N≡N (Lit. 32, 33) ergaben, daß der größte HO-Koeffizient am Zentrum X erscheint. Umgekehrt ist die Koeffizientenverteilung im LU: hier besitzt der terminale Diazostickstoff den größeren Koeffizienten. Eine Ausnahme bilden die Diazoalkane, bei denen der LU-Koeffizient am Diazoalkan-Kohlenstoff etwas größer ist als der Koeffizient am terminalen Stickstoff (Lit. 32, 230).

Für die Atomorbitalkoeffizienten monosubstituierter Äthylene gelten folgende, allgemeinen Regeln (Lit. 32):

1. Im HO_E erscheint der größte Orbitalkoeffizient stets am β-C.
2. Auch im LU_E der elektronenanziehend substituierten und konjugierten Äthylene erscheint der größte Koeffizient am β-C. Äthylene mit Elektronendonator-Substituenten besitzen dagegen den größten LU-Koeffizienten am α-C.

Für die Regioselektivität bei Cycloadditionen der Diazoalkane an monosubstituierte Äthylene wurden die folgenden Feststellungen gemacht (Lit. 32, 33):

1. Diazomethan-Cycloadditionen an konjugierte und elektronenanziehend substituierte Äthylene werden durch die HO_D-LU_E-Wechselwirkung bestimmt. Die Überlappung der größten Koeffizienten in den beiden Grenzorbitalen führt zu 3-substituierten Pyrazolinen.
2. Die Cycloaddition an Äthylene mit elektronen-lieferndem Substituenten führt zu 4-substituierten Pyrazolinen, solange die HO_D-LU_E-Wechselwirkung dominiert.

Bastide, El Ghandour und Henri-Rousseau (Lit. 231) berechneten nach der CNDO/2-Methode die Orbitalkoeffizienten für Diazomethan und 33 verschieden substituierte Dipolarophile. Die Regiochemie der Diazomethan-Addukte wurde durch die Vereinigung der größten Koeffizienten qualitativ richtig erklärt. Tab. 31 zeigt, wie sich die Koeffizienten im LU_E unter dem Einfluß von Substituenten an der dipolarophilen CC-Mehrfachbindung verändern.

Tabelle 31 Atomorbitalkoeffizienten im LU_E olefinischer und acetylenischer Dipolarophile (Lit. 231)

Nr.	R'	R	R'-CH=CH-R		R'-C≡C-R	
1	H	OCH_3	0.673	0.720	0.675	0.714
2	H	CH_3	0.641	0.599	0.591	0.525
3	H	$CH=CH_2$	0.564	0.427	0.442	0.227
4	H	$CH=CH-OCH_3$	-	-	0.425	0.274
5	H	C_6H_5	0.478	0.325	0.370	0.195
6	H	CO_2CH_3	0.607	0.414	0.503	0.291
7	CH_3	CO_2CH_3	0.599	0.416	0.498	0.306
8	$C_6H_4NO_2(4)$	CO_2CH_3	0.098	0.150	0.073	0.121
9	C_6H_5	CO_2CH_3	0.456	0.422	0.362	0.339
10		$H_2C=C(CH_3)(CO_2CH_3)$	0.598	0.412	-	-

Auf einige Aspekte, die von Bastide nicht explizit dargelegt wurden, und die im Verlauf der späteren Diskussion Bedeutung besitzen, sei kurz hingewiesen.

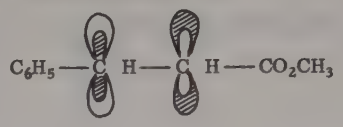
1. Bereits geringe strukturelle Unterschiede der Dipolarophil-Substituenten können Größe und Verhältnis der Atomorbitalkoeffizienten stark verändern. Ein Beispiel bietet der Vergleich der Dipolarophile Nr. 8 und 9 in Tab. 31.

2. Die Größe von Acetylen- und Äthylen-Koeffizienten unterscheidet sich in vielen Fällen beträchtlich. Kleine LU-Koeffizienten kennzeichnen die elektronen-anziehend substituierten und konjugierten Acetylene. Elektronen-abgebend substituierte Acetylene besitzen ähnliche Koeffizienten wie entsprechende Äthylene.

3. Das von Houk für Alkyläthylene vorhergesagte LU-Koeffizienten-Verhältnis wird durch die CNDO/2-Rechnung nicht bestätigt; der größte LU-Koeffizient des Propens erscheint am β-C und nicht am α-C.

4. Der Unterschied der LU-Koeffizienten in elektronen-anziehend substituierten CC-Mehrfachbindungen wird durch Einführung eines Phenyls am β-C weitgehend auf-

gehoben. Das folgende Bild verdeutlicht die Überlagerung der Substituenteneffekte am Beispiel des Zimtsäureesters (weiß: Koeffizienten im Acrylsäureester, schraffiert: Beitrag des β-Phenyls):



5. Die Aktivierungsenergien der beiden Additionsrichtungen unterscheiden sich umso weniger, je ausgeglichener die Koeffizientenverteilung im Dipolarophil ist. Daher sind 1.3-Dipolare Cycloadditionen an Zimtsäureester und andere Dipolarophile vom Typ Aryl-CH=CH-X (X = elektronen-anziehender Substituent) richtungsmäßig weniger stark fixiert als diejenigen an Dipolarophile vom Typ H_2C=CH-X. Aus den gleichen Gründen ist bei Cycloadditionen der Alkyl- und Aryldiazomethane eine Umkehr der Orientierung durch sterische Hinderung leichter zu erzielen als bei Cycloadditionen des Diazomethans, wie die folgenden HO-Koeffizienten (Lit. 230) lehren:

Diazoalkan	C_C	C_N	Differenz
CH_2N_2	0.7534	0.6414	0.1120
CH_3-CHN_2	0.6943	0.5951	0.0992
C_6H_5-CHN_2	0.5887	0.5172	0.0715
$(CH_3)_2CN_2$	0.6448	0.6104	0.0344

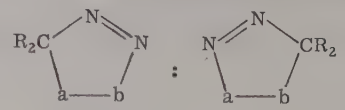
1. Übersicht über Diazoalkan-Cycloadditionen an Alkene und Alkine

Die bei der folgenden Interpretation gebrauchten Begriffe "normale" und "inverse" Orientierung beziehen sich auf die von Houk (Lit. 32) definierten, elektronisch günstigeren Orientierungen bei der Diazomethan-Addition an monosubstituierte CC-Mehrfachbindungen. Diejenige Orientierung wird als "normal" bezeichnet, bei der der Diazoalkan-Kohlenstoff in der β-Stellung zum stärker elektronen-anziehend substituierten Dipolarophil-Zentrum gebunden wird.

Die folgenden Dipolarophile ergaben bei allen untersuchten Diazoalkan-Cycloadditionen Addukte mit "normaler" Orientierung:

Acrylsäureester (Tab. 32), Methacrylsäureester (Lit. 15, 88, 89, 233), Crotonsäureester (Tab. 32), Propiolsäureester (Lit. 106, 112, 234, 235), Benzoylacetylen (Lit. 236, 237), Styrol (Lit. 11, 12, 56), Butadien und Vinylacetylen (Tab. 4). Offensichtlich sind

Tabelle 32 Orientierungen bei Diazoalkan-Cycloadditionen an Alkene (A) und Alkine (B)

Produktverhältnis 

	(A) a = b	$(C_6H_5)_2CN_2$	RO_2C-CHN_2	$C_6H_5-CHN_2$	CH_2N_2	CH_3-CHN_2	$(CH_3)_2CN_2$
1	$H_2C = CH-CO_2R$	– a)	100 : 0[90]	100 : 0 b)	100 : 0[79,90]	100 : 0[90]	100 : 0[128]
2	$CH_3-HC = CH-CO_2R$		100 : 0[12,89]	100 : 0[90]	100 : 0[88,90]	100 : 0[90]	100 : 0[128]
3	$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C = C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2R \end{matrix}$				100 : 0[239]	100 : 0[143]	100 : 0[128]
4	$(CH_3)_2C = CH-CO_2R$		keine Rk.[240]		keine Rk.[89,144]	64 : 36[128]	2 : 98[128]
5	$(CH_3)_3C-HC = CH-CO_2R$				100 : 0[128]	100 : 0[128]	0 : 100[128]
6	$Cl_3C-HC = CH-CO_2R$				100 : 0[89]		
7	$\begin{matrix} RO_2C \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C = C\!<\!\begin{matrix} H \\ CO_2R \end{matrix}$	0 : 100[12,241]		0 : 100[12]	12 : 88[89]	0 : 100[12]	
8	$C_6H_5-HC = CH-CO_2R$	– c)	90 : 10[12]		d) 100 : 0[90,243]		
9	$NO_2-C_6H_4-HC = CH-CO_2R$				e) 75 : 25[231]		
10	$Aryl-HC = C(CH_3)-CO_2R$				100 : 0[90,243]		
11	$C_6H_5-(CH_3)C = CH-CO_2R$				~50 : 50[243]		
12	$C_6H_5-HC = CH-NO_2$	0 : 100[244,245]	100 : 0[246]		– f)		
13	$CH_3-HC = CH-NO_2$	0 : 100[244,248]					– g)
14	$C_6H_5-HC = C(CH_3)-NO_2$		100 : 0[247]		100 : 0[247]		
15	$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>C = C\!<\!\begin{matrix} H \\ SO_2C_6H_5 \end{matrix}$				100 : 0[249]		

16	$C_6H_5(H)C = C(H)SO_2CH_3$			29 : 71[249]
17	$H_2C = CH$-Alkyl	– h)	– h)	100 : 0[11,58]
18	C_4H_9O-HC = CH_2	keine Rk.[10]		100 : 0[113]

a) das 2-Pyrazolin mit normaler Orientierung wurde in Spuren isoliert (Lit. 92); b) siehe S. 38; c) nur als Cyclopropan isoliert (Lit. 242); d) dieselbe Orientierung auch bei p-Cl-, p-OCH_3- und p-$N(CH_3)_2$-Zimtsäuremethylester (Lit. 243); e) o-NO_2- und m-NO_2-Zimtsäuremethylester ergaben ebenfalls beide Orientierungen; f) Bildung polymerer Produkte (Lit. 247); g) Isoliert wurde 3.4.5-Trimethyl-pyrazol, die Orientierung im Primäraddukt ist unbekannt (Lit. 244); h) die Orientierung des Cycloaddukts ist nicht gesichert (vgl. Tab. 4).

(B)	a = b	$(C_6H_5)_2CN_2$	RO_2C-CHN_2	C_6H_5-CHN_2	CH_2N_2	CH_3-CHN_2	$(CH_3)_2CN_2$
19	CH_3-C ≡ C-CO_2R	64 : 36[250]	100 : 0[251]	76 : 24[250]	80 : 20[231,250]	64 : 36[250]	14 : 86[234]
20	C_6H_5-C ≡ C-CO_2R	38 : 62[106]	wenig : viel[252]	30 : 70[106]	53 : 47[125,250]	40 : 60[250]	30 : 70[112]
21	NO_2-C_6H_4-C≡ C-CO_2R			i(0 : 100)[253]	26 : 74[253,254]		
22	C_6H_5-C ≡ C-CHO	0 : 100[106]		i(0 : 100)[253]			
23	H-C ≡ C-C_6H_5	100 : 0[108]	100 : 0[108,255]		k91 : 9[108]		
24	H-C ≡ C-CH=CH-OCH_3(cis)	60 : 40[238]			100 : 0[238]		100 : 0[238]
25	H-C ≡ C-CH=CH-OCH_3(trans)	100 : 0[238]			100 : 0[238]		100 : 0[238]
26	H-C ≡ C-CH_2OH		100 : 0[256]		94 : 6[257]		
27	C_2H_5O-C ≡ C-H	44 : 56[115]			100 : 0[114]		

i) für Vinyldiazomethan; k) p-CH_3- und p-OCH_3-Phenylacetylen ergaben neben den 3-Arylpyrazolen auch wenige Prozent der 4-Arylpyrazole, während p-NO_2-, p-Cl- und p-Br-Phenylacetylen nur die 3-Arylpyrazole lieferten (Lit. 18); Mesitylacetylen liefert nur das 3-Mesitylpyrazol (Lit. 254).

bei diesen Dipolarophilen die LU-Koeffizienten genügend verschieden, um eine hohe Regioselektivität der Diazoalkan-Cycloaddition zu erwirken.

Aus den Beispielen der Tab. 32 A und B (27 Dipolarophile) sind folgende allgemeinen Regeln zu erkennen:

a) Diazomethan zeigt die strengste Regioselektivität unter den sechs untersuchten Diazoalkanen. Dieser Befund ist mit den Überlegungen auf S. 110 gut zu vereinbaren; die Koeffizienten-Differenz C_C-C_N ist beim Diazomethan am größten. Mit einem reaktionsbestimmenden Beitrag der LU_D-HO_E-Wechselwirkung ist bei keiner der Diazomethan-Cycloadditionen zu rechnen; selbst die Additionen an alkyl- und alkoxy-substituierte CC-Mehrfachbindungen (Nr. 17, 18, 26 und 27) ergeben Addukte, deren Regiochemie auf eine beherrschende HO_D-LU_E-Wechselwirkung weist.

b) Cycloadditionen des 2-Diazopropans und des Diphenyldiazomethans zeigen die geringste Regioselektivität. Wie beim Diazomethan trägt auch hier der Diazoalkan-Kohlenstoff den größeren HO-Koeffizienten, jedoch ist der Unterschied der terminalen Koeffizienten geringer. Als Ursache für die häufig beobachtete "inverse" Orientierung sind zwei Effekte zu diskutieren:
1. Die sterische Hinderung der elektronisch favorisierten Additionsrichtung durch die Methyl- bzw. Phenylreste am Diazoalkan-Kohlenstoff und 2. ein wesentlicher Beitrag der LU_D-HO_E-Wechselwirkung. Beide Faktoren können bei der Umsetzung phenylierter Diazomethane mit Dipolarophilen vom Acrylester-Typ zur Umkehrung der "normalen" Orientierung führen. Für 2-Diazopropan ist mit einem sehr großen Beitrag der LU_D-HO_E-Wechselwirkung nicht zu rechnen.

c) Die Orientierung ist bei Acetylenen weniger streng als bei analog substituierten Äthylenen. Alle bisher untersuchten Diazoalkan-Cycloadditionen an Crotonsäureester laufen mit "normaler" Orientierung ab; die entsprechenden Cycloadditionen an Tetrolsäureester (mit Ausnahme der Diazoessigester-Addition) weisen 20-86 % inverse Orientierung auf. Zimtsäureester addiert Diazomethan und Diazoessigester zu 100 % bzw. 90 % mit normaler Orientierung, während Phenylpropiolsäureester überwiegend inverse Orientierung ergibt. Styrol addiert Diazomethan nur normal, während Phenylacetylen zu 9 % auch mit inverser Orientierung reagiert. Die Ursache für die erstaunlichen Unterschiede im Orientierungsverhalten von Äthylenen und Acetylenen ist bisher unbekannt.

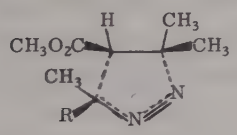
d) Dipolarophile des Typs Aryl-CH=CH-X mit elektronen-anziehendem X zeigen eine wenig strenge Orientierung. Wahrscheinlich liegt die Ursache im geringen Unterschied der LU-Koeffizienten in der dipolarophilen Mehrfachbindung. Beispiele bieten die Dipolarophile Nr. 8, 9, 11, 16, 20 und 21. Diazoessigester addiert sich in beiden möglichen Orientierungen an Zimtsäureester. Bei der Addition des Diazomethans liegt das Addukt der inversen Orientierung vermutlich gerade unterhalb der Nachweisgrenze; bereits beim Einführen eines p-Nitro-Substituenten in Zimtsäureester treten 25% des Addukts mit inverser Orientierung auf. Während bei der Diazomethan-Addition an Phenyl-vinylsulfon und Phenyl-propenylsulfon die normale Orientierung gefunden wurde, überwiegt beim Phenyl-styrylsulfon die inverse Orientierung. Die Diazomethan-Addition an β-Methyl-zimtsäureester (Nr. 11) führt zu vergleichbaren Mengen der orientierungsisomeren Addukte. Phenylpropiolsäureester addiert fast alle Diazoalkane mit überwiegend inverser Orientierung.

e) Die sterische Belastung der β-Position von elektronen-anziehend substituierten Dipolarophilen fördert die inverse Orientierung. Andrews, Day und Mc Donald (Lit. 128) erklärten das beträchtliche Ausmaß der inversen Orientierung bei den Cycloadditionen des Diazoäthans und des 2-Diazopropans an β.β-Dimethylacrylsäureester mit einem sterischen Substituenteneffekt. Der Übergangszustand, bei dem die Diazoalkan-Substituenten in der Nachbarschaft zu den Methylgruppen des Dipolarophils stehen, enthält eine ekliptische Wechselwirkung zwischen voluminösen Substituenten mehr als der Übergangszustand mit der umgekehrten Orientierung der Reaktanten. Die LU-Koeffizienten methylierter Acrylsäureester unterscheiden sich nur wenig von denen des Acrylsäureesters (Tab. 31). Da für Diazopropan und Diazoäthan ein wesentlicher Beitrag der LU_D-HO_E-Wechselwirkung wegen der gehobenen LU_D-Energien nicht in Frage kommt, kann die inverse Orientierung bei der Cycloaddition an β.β-Dimethylacrylester nur auf den sterischen Effekt zurückgehen. Das Verhältnis von normaler und inverser Orientierung (2 : 98) entspricht einem $\Delta\Delta G^{\ddagger} = 2.3$ kcal/mol. Der sterische Effekt muß den elektronischen Orientierungseffekt um diesen Betrag übertreffen.

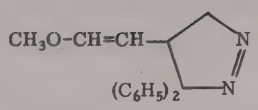
Die ausschließlich inverse Orientierung bei der Cycloaddition an β-tert.-Butylacrylester zeigt, daß der sterische Effekt eines tert.-Butylrests größer ist als der von zwei β-Methylgruppen. Dies bestätigt die Vorhersage, die auf S. 81 aus den Konformationsenergien alkylsubstituierter Cyclohexane abgeleitet wurden. Wie erwartet, tritt der sperrige tert.-Butylrest bei der Diazoäthan-Addition in die Nachbarschaft

des kleinen Diazoalkan-Wasserstoffs (Lit. 128). Die aus einer tert.-Butyl/H-Wechselwirkung resultierende sterische Hinderung ist wohl nur wenig größer als die alternative CO_2R/H-Wechselwirkung, da weder bei der Diazomethan-Addition noch bei der Diazoäthan-Addition eine Inversion der Orientierung zu finden ist.

Die Regiochemie der 2-Diazopropan-Cycloadditionen an $\beta.\beta$-Dimethyl-acrylester und β-tert.-Butyl-acrylester bietet somit einen Fall, für den die frühere Hypothese von der großen Bedeutung sterischer Substituenteneffekte bestätigt erscheint. Zweifel daran ruft allerdings die beim präparativen Versuch gemachte Beobachtung hervor, daß 2-Diazopropan rascher mit $\beta.\beta$-Dimethylacrylester oder β-tert.-Butyl-acrylester reagiert als das sterisch anspruchslosere Diazoäthan (Lit. 128). Der Übergangszustand der 2-Diazopropan-Addition an $\beta.\beta$-Dimethylacrylester (137, R = CH_3) enthält eine CH_3/CO_2R-Wechselwirkung anstelle der H/CO_2R-Wechselwirkung für die analoge Addition des Diazoäthans (137, R = H) [a].



137



138

Die Diazopropan-Addition sollte daher um > 2.3 kcal/mol gegenüber der Diazoäthan-Addition benachteiligt sein. Kann dieser große Nachteil durch den fördernden elektronischen Effekt des zweiten Methyls im Diazopropan überkompensiert werden? Ledwith et al. (Lit. 15) fanden die Diazoäthan-Addition an Methacrylsäure-methylester 8.8mal ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$ = 1.3 kcal/mol) rascher als die orientierungsgleiche Addition des Diazomethans; der elektronische Effekt eines Methyls am Diazomethan reicht demnach bei weitem nicht aus, eine sterische Hinderung von 2.3 kcal/mol überzukompensieren! Erst die Ermittlung von partiellen Additionskonstanten für die beiden möglichen Additionsrichtungen der Diazoalkan-Additionen an β-alkylierte Acrylsäureester kann eine Klärung der noch undurchsichtigen sterischen Effekte erbringen. Zudem wäre eine Überprüfung des 2 : 98-Orientierungsverhältnisses der regioisomeren Diazopropan-Addukte an β,β-Dimethylacrylester nötig, die nur in geringen Ausbeuten (0.6 % bzw. 30 %; Lit. 128) gefaßt werden konnten.

---

a) 36 % dieser Orientierung entstehen neben 64 % der umgekehrten.

Die mit Acetylenen erzielten Resultate der Tab. 32 B lassen sich kaum mit einer großen Wirkung sterischer Effekte vereinbaren. Beispielsweise addiert Diphenyldiazomethan trans-1-Methoxy-butenin zu 50 % mit normaler Orientierung; cis-1-Methoxy-butenin ergibt neben 18 % der normalen Orientierung auch 27 % der inversen Orientierung 138, bei der die Phenylreste des Diazoalkans mit der Methoxyvinyl-Gruppe in Wechselwirkung stehen (Lit. 238).

2. Das Problem der π_x- und π_y-Addition an Acetylene

Strukturanalyse und MO-Berechnungen lassen keine sicheren Schlüsse auf die Konfiguration von disubstituierten Acetylenen zu. Castellano (Lit. 258) folgerte aus einer Kernresonanzuntersuchung des Tolans bei 36° in Tetrachlorkohlenstoff, daß ein Phenylrest mit dem π_x-Orbital, der andere mit dem π_y-Orbital der CC-Dreifachbindung konjugiert ist. Phenylpropiolsäure (Lit. 259) und Acetylendicarbonsäure-Dihydrat (Lit. 260) liegen im Kristall koplanar vor; Rückschlüsse auf den Zustand in Lösung können daraus nicht gezogen werden. MO-Berechnungen von Dunitz und Orgel (Lit. 261) ergaben nur geringe Energieunterschiede zwischen den beiden Konformationen der Acetylendicarbonsäure.

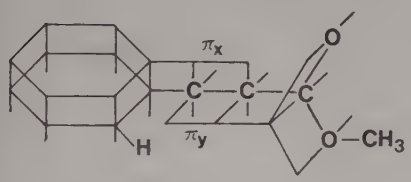
Orientierung und Geschwindigkeit der Diazoalkan-Cycloaddition sollten davon abhängen, in welcher Konformation das disubstituierte Acetylen reagiert und welches seiner beiden orthogonalen π-Systeme angegriffen wird.

Tabelle 33 Orientierung bei Cycloadditionen des Diazomethans an Acetylene des Typs Ar-C≡C-X (Lit. 254)

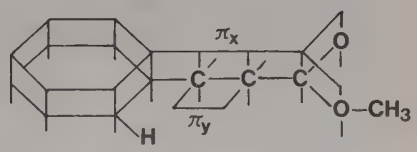
R	X	4-Arylpyrazol : 3-Arylpyrazol
H	COC_6H_5	100 : 0
2.4.6-$(CH_3)_3$	COC_6H_5	0 : 100
2-NO_2	CO_2CH_3	0 : 100
4-NO_2	CO_2CH_3	26 : 74
H	CO_2CH_3	52 : 48
4-OCH_3	CO_2CH_3	53 : 47
2.4.6-$(CH_3)_3$	CO_2CH_3	0 : 100

Bastide und Lematre (Lit. 254) interpretierten kürzlich mit folgenden Annahmen die Daten der Tab. 33:

1. Von den Konformationen o (orthogonale Ebenen für Aryl und X) und k (koplanare Stellung von Aryl und X) muß k das Diazomethan am π_y-Orbital addieren, weil dieser Angriff mit dem geringsten Verlust an Konjugationsenergie im Acetylen verbunden ist. Wenn o vorliegt, sollte der Diazomethan-Angriff konkurrierend an beiden Acetylen-π-Orbitalen erfolgen.



o



k

2. Bei beiden Konformationen des Acetylens ist der Angriff auf das π_y-Orbital durch die o-Wasserstoffatome am Arylrest behindert.

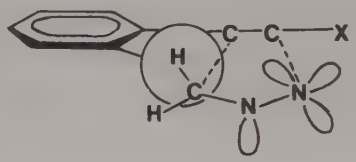
3. Ein Angriff des Diazomethans auf das π_x-Orbital von k ist unwahrscheinlich, da er die angeblich unterschiedliche Reaktivität von Äthylenen und Acetylenen nicht erklärt; k sollte daher am π_y-Orbital reagieren.

Die inverse Orientierung bei Diazomethan-Additionen an o-substituierte Arylacetylene (Tab. 33) veranlaßte die Autoren zu dem Schluß, daß der normale Angriff des Diazomethans am π_y-Orbital, d.h. in der Ebene des Phenylkerns erfolgt. Angesichts der gleichen sterischen Hinderung des π_y-Angriffs bei o und k konnte die Frage nach der Konformation der Acetylene nicht beantwortet werden.

Kinetische und präparative Ergebnisse berechtigen zu Zweifeln an der Interpretation von Bastide und Lematre:

1. Die Konkurrenzkonstanten k_2(Alken)/k_2(Alkin) für Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans liegen zwischen 0.3 und 1.0 (Tab. 24). Offensichtlich üben gleiche Substituenten im Acetylen und Äthylen gleiche elektronische Effekte aus. Dies weist darauf hin, daß beide Systeme an analogen π-Orbitalen reagieren, d.h., daß disubstituierte Acetylene in der Konformation k am π_x-Orbital angegriffen werden.

2. Mit der Folgerung, daß das 0 : 100-Verhältnis [a] bei o-substituierten Phenylacetylenen sich nur aus der sterischen Wechselwirkung der o-Substituenten mit der Methylengruppe des Diazomethans (139) erklären kann, wird übersehen, daß bei der inversen Orientierung zwei nichtbindende in-plane-Orbitale am terminalen Diazostickstoff mit den o-Substituenten kollidieren. 139 legt nahe, daß o-Substituenten R ≠ H den 1.3-dipolaren Angriff drastisch behindern; weit geringer ist die sterische Hinderung beim Angriff auf das π_x-Orbital des Acetylens.



139

3. Bastides Folgerung, daß der Diazomethan-Angriff auf die koplanare Konformation k am π_y-Orbital erfolgen muß, weil der π_x -Angriff mit einem höheren Verlust an Konjugationsenergie verbunden ist, steht im Widerspruch zu experimenteller Erfahrung (Lit. 19). Konjugierte Substituenten im Dipolarophil wirken mittels Senkung der LU_E-Energie reaktionsfördernd, obwohl im Übergangszustand der Cycloaddition ein Teil der Konjugationsenergie gelöscht wird.

4. Die Abhängigkeit der Konkurrenz des π_x und π_y von konjugierten Substituenten kann grob abgeschätzt werden, wenn man das Acetylensystem in zwei orthogonale Äthylensysteme auflöst. In der Konformation k des Phenylpropiolsäureesters konkurriert dann ein zimtester-analoges π_x-Orbital mit einem äthylen-analogen π_y-Orbital. Diazomethan addiert Äthylen 7mal langsamer als Zimtsäureester. Ein zusätzlicher Nachteil für das äthylen-analoge π_y-Orbital erwächst aus der sterischen Hinderung der Diazomethan-Addition durch die in der Ebene dieses Orbitals befindlichen Substituenten.

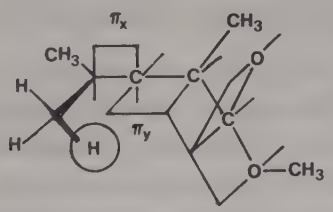
In der Konformation o konkurriert ein styrol-analoges π_x-Orbital mit einem acrylester-analogen π_y-Orbital. Diazomethan addiert Acrylsäureester 2 500mal rascher als Styrol. Der für den π_y-Angriff zu erwartende Geschwindigkeitsvorteil dürfte jedoch

---

a) Die Nachweisgrenze für das Pyrazol normaler Orientierung wurde nicht angegeben (Lit. 254).

geringer sein, da der π_y-Angriff durch die o-Wasserstoffatome am Phenyl des Phenylpropiolsäureesters stärker behindert wird als der π_x-Angriff. Kinetische Daten legen also nahe, daß Phenylpropiolsäureester in der Konformation k am π_x-Orbital, in der Konformation o am π_y-Orbital reagieren muß.

5. Wie groß darf man die sterische Behinderung des π_y-Angriffs eines Diazoalkans auf Phenylpropiolsäureester einschätzen? Die Addition von Diazoalkanen an den γ-substituierten Allen-carbonsäureester 140 erfolgt ausschließlich am π_y-Orbital (Lit. 262) und wird durch den Wasserstoff des γ-Methyls ganz ähnlich behindert wie der hypothetische Diazoalkan-Angriff auf das π_y-Orbital des Phenylpropiolsäureesters, wenn dieser in der Konformation o vorliegt.



140

Während Diazomethan von 140 ausschließlich mit normaler Orientierung addiert wird (Lit. 263), findet man bei der Addition von 2-Diazopropan ausschließlich die inverse Orientierung (Lit. 262). Die aus der π_y-Ebene herausragenden Methylsubstituenten am γ-C erzeugen also eine wesentlich stärkere sterische Behinderung des π_y-Angriffs als die in-plane-Substituenten am α-C. Wenn die Diazoalkan-Addition an Phenylpropiolsäureester am π_y-Orbital von o stattfinden würde, müßte beim Vergleich von Diazomethan und disubstituierten Diazomethanen ein ähnlicher, sterisch bedingter Unterschied der Orientierung festzustellen sein. Diazomethan liefert mit Phenylpropiolsäureester ein 53 : 47-Gemisch der Addukte mit normaler und inverser Orientierung. Die ähnlichen Orientierungsverhältnisse beim 2-Diazopropan (30 : 70) und Diphenyldiazomethan (38 : 62; Tab. 33 B) legen nahe, daß ein sterischer Effekt wie bei der Addition an 140 nicht auftritt; damit wird ein Angriff der disubstituierten Diazomethane auf das π_y-Orbital der Konformation o unwahrscheinlich.

Bisher spricht nichts dagegen, daß Diazoalkan-Cycloadditionen an Acetylene allgemein in Form eines π_x-Angriffs auf die Konformation k erfolgen. Bei der Interpretation der

Orientierung der Diazomethan-Cycloaddition an Mesityl-propiolsäureester ist zu berücksichtigen, daß o-Substituenten am Phenylkern auch im Fall des π_X-Angriffs die Bildung des 3-Mesityl-pyrazolcarbonsäureesters sterisch begünstigen.

C. Bemerkungen zur MO-störungstheoretischen Interpretation von Reaktivitäts- und Orientierungsphänomenen

Die Reaktivitätskurven, die man beim Auftragen der log k_2-Werte gegen Grenzorbitalenergie-Differenzen erhält, weisen für die einzelnen Dipolarophile oft stärkere Abweichungen auf. Der Schluß lag nahe, daß größere Abweichungen nicht-elektronischen Substituenteneffekten zuzuschreiben sind (Lit. 31). Im folgenden seien einige allgemeine Faktoren besprochen, die die Interpretation der Reaktivitäts-Orbitalenergie-Diagramme komplizieren.

1. Die MO-Störungstheorie betrachtet Orbitalenergien und -koeffizienten für den Grundzustand der reagierenden Moleküle. Die Annahme, daß die Wechselwirkung im Grundzustand linear auf den Übergangszustand extrapolierbar ist, vernachlässigt alle diejenigen Energiebeiträge, die nicht aus den neugebildeten σ-Bindungen stammen. Konjugationsenergie-Verluste und sterische Effekte, die im Grundzustand nicht existieren, werden durch Gl. (5) nicht erfaßt und müssen daher zu wechselnden Abweichungen von der Reaktivitätskurve führen.
2. Wegen der starken Entfernungsabhängigkeit des Resonanzintegrals β (Gl. 5) müssen Unterschiede in der Lage des Übergangszustands auf der Reaktionskoordinate zu größeren Abweichungen von der Reaktivitätskurve führen.
3. Da das Reaktivitätsdiagramm log k_2/Orbitalenergie-Differenz nur den wechselnden Einfluß der dipolarophilen Orbitalniveaus auf die Stabilisierungsenergie (Gl. 5) zu einer Kurve zusammenfaßt, müssen aus Unterschieden der Atomorbitalkoeffizienten bei den einzelnen Dipolarophilen wechselnd große Abweichungen von der Reaktivitätskurve resultieren. Aus der Steigung der Kurvenäste dürfen nur dann direkte Rückschlüsse auf die dominante Grenzorbital-Wechselwirkung gezogen werden, wenn man sich fern vom Minimum der Kurve (Abb. 18) befindet, wo Koeffizienteneffekte den Orbitalenergieeffekt nicht mehr überkompensieren können.
4. Die Interpretation der dipolarophilen Reaktivitätsabstufung stützt sich auf eine Skala von Orbitalenergien, die aus den Ionisationspotentialen hergeleitet wurden. Das Ionisationspotential von Dipolarophilen $H_2C{=}CH{-}R$ entspricht dabei der Energie-

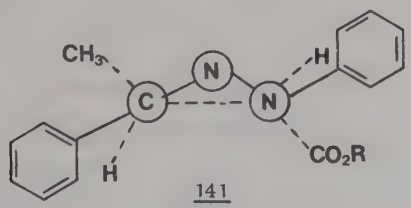
differenz des HO_E gegen das Energieniveau des durch R in wechselndem Maße stabilisierten Radikalkations $H_2C^{\bullet\oplus}=CH-R$. Setzt man das Energieniveau des Radikalkations für beliebige R grob vereinfachend konstant, dann muß die Staffelung der so erhaltenen HO_E-Energieskala mit einem Fehler behaftet sein, der der unterschiedlichen Radikalkation-Stabilisierung durch R entspricht.

Die frühere Annahme (Lit 165, 191), daß die dipolarophile Reaktivitätsskala des C,N-Diphenylnitrilimins und des Benzonitriloxids durch eine Additivität näherungsweise konstanter Substituentenfaktoren f_i (Gl. 7) erklärt werden kann, ist nach den neuen Erkenntnissen der MO-Störungstheorie nicht mehr haltbar:

$$k_i = k\,(\text{Standard}) \cdot \sum_{i=1}^{n} f_{i,ster.} \cdot f_{i,el.} \qquad (7)$$

C,N-Diphenylnitrilimin und Benzonitriloxid besitzen eine U-förmige Reaktivitätsskala der Dipolarophile, wie schematisch in Abb. 18 dargestellt. Eine konstante Reaktivitätsänderung durch einen Substituenten kann daher nur in Teilbereichen der U-Kurve bestehen. Eine Methylgruppe, eingeführt in Acrylsäureester, Äthylen oder Butylvinyläther sollte verschiedene elektronische Effekte besitzen: reaktionsverzögernd, indifferent, reaktionsbeschleunigend. Anstelle der früheren Vermutung, daß sterische Substituenteneffekte in der Pyrazolin- und Isoxazolin-4-Stellung ca. 100 mal größer sind als in der 5-Stellung, bietet sich nunmehr die unterschiedliche Größe der Atomorbitalkoeffizienten an den terminalen Zentren des 1,3-Dipols als naheliegende Erklärung an. Nach Gl. (7) folgt aus einem für die 4- und 5-Stellung ähnlicheren sterischen Substituenteneffekt, daß der elektronische Substituenteneffekt nun nicht mehr für beide Stellungen ähnlich ist, wie dies früher vermutet wurde.

Das Molekülmodell zeigt, daß eine sehr unterschiedliche, sterische Behinderung für die 4- und 5-Stellung im Übergangszustand 141 der Diphenylnitrilimin-Cycloaddition unwahrscheinlich ist:



141

VII. Cycloadditionen des Ozons

Diazomethan und Ozon weisen bei hoher Reaktivität eine gegensätzliche Substituentenabhängigkeit der RG auf. Cycloadditionen des Ozons unterliegen nämlich der LU_D-HO_E-Kontrolle; das Ionisationspotential des Ozons beträgt 12.52 eV (Lit. 188) und die Elektronenaffinität 2.89 eV (Lit. 193), was einem tiefliegenden LU_D entspricht. Beide 1.3-Dipole besitzen keine raumerfüllenden Substituenten, so daß in ihren dipolarophilen Reaktivitätsskalen in erster Näherung nur elektronische Effekte zum Ausdruck kommen sollten.

Nakagawa, Andrews und Keefer (Lit. 174) untersuchten die Kinetik der Ozonolyse von Alkylbenzolen. Die Aktivierungsparameter (Ozon + Benzol: $\Delta H^{\ddagger} = 13.2$ kcal/mol; $\Delta s^{\ddagger} = -23$ Clausius) und der geringe Einfluß der Solvenspolarität auf die RG spricht für einen Mehrzentrenmechanismus der Ozon-Addition. Trägt man die log k_2-Werte gegen die Zahl n der Methylsubstituenten am Benzolring auf (Lit. 174), so erhält man eine Gerade; die Substituentenbeiträge der Methylgruppen zur Freien Aktivierungsenergie der Ozon-Addition sind also additiv. Für Äthylbenzole war die Beziehung von log k_2 zu n nur bis n = 4 linear; Pentaäthylbenzol und Hexaäthylbenzol wichen um einen Faktor von ca. 10 bzw. 100 nach zu kleiner RG von der Geraden ab; dies wurde einer sterischen Hinderung zugeschrieben. Das Molekülmodell zeigt, daß bei Äthylbenzolen mit n = 1-4 nur eine Seite des Benzolrings stark abgeschirmt sein muß; bei n = 5 und 6 bewirkt die Wechselwirkung der Äthylgruppen untereinander, daß diese auf beiden Seiten aus der Ringebene herausragen und so eine erhöhte sterische Behinderung auslösen.

Trägt man die log k_2-Werte der Ozonolyse gegen die Photoionisationspotentiale (Lit. 266-269) der Alkylbenzole auf (Abb. 22), dann entspricht die erhaltene Kurve dem linken Ast einer Parabel. Die Abweichungen von der Kurve entsprechen Faktoren von maximal 5. Sterische Substituenteneffekte scheinen von geringer Bedeutung zu sein; leider sind die Ionisationspotentiale der von Nakagawa, Andrews und Keefer kinetisch gemessenen Alkylbenzole mit mehreren Äthyl-, Isopropyl- und t-Butylgruppen am Kern nicht bekannt.

Positionsunterschiede der Alkylsubstituenten am Benzolring haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktivität. sym-Trimethylbenzol, bei dem das Ozon notwendig mit einer Methylgruppe in Wechselwirkung treten muß, zeigt dieselbe Reaktivität wie 1.2.3- und 1.2.4-Trimethylbenzol. Auch sym-Triäthylbenzol und 1.2.4-Triäthylbenzol zeigen fast gleiche Reaktivität ($k_2 = 4.0$ bzw. 3.4 $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$).

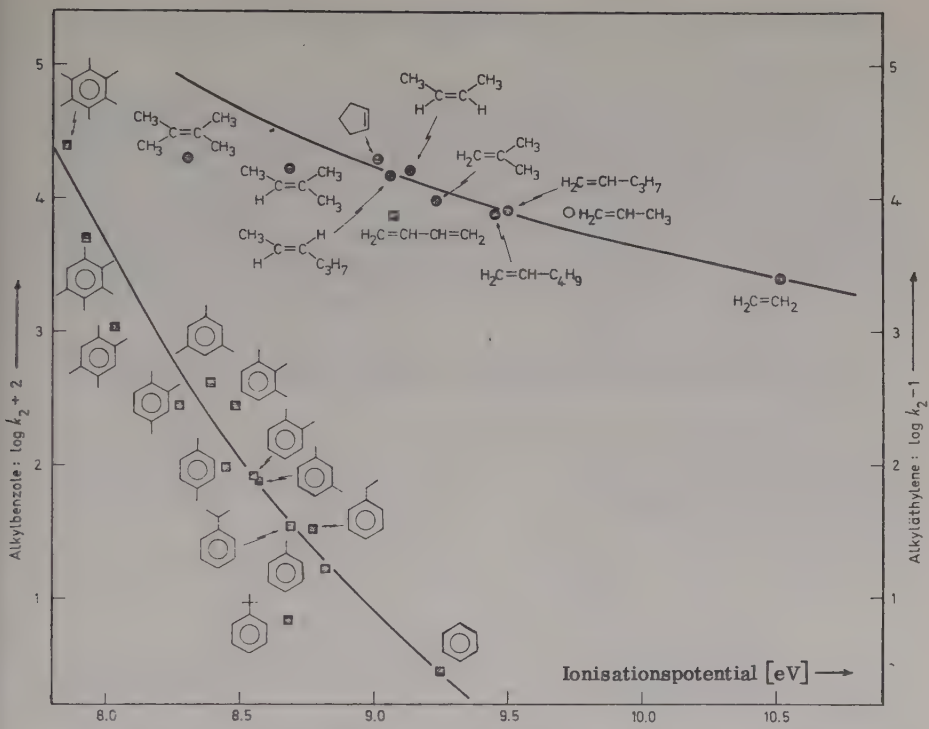


Abb. 22 Beziehung zwischen log k_2 der Ozonolyse von Alkylbenzolen (Lit. 174) und von Alkyläthylenen (Lit. 265) bei 25 ± 1° in Tetrachlorkohlenstoff und den Photoionisations-Potentialen der Dipolarophile

Benzol reagiert um einen Faktor $3 \cdot 10^6$ langsamer mit Ozon als Butadien. Dieser Faktor repräsentiert den im Vergleich zum Butadien höheren Mesomerieenergie-Verlust, den das Benzol im Übergangszustand der Cycloaddition hinnehmen muß [a]. Bei einer Differenz der Mesomerieenergien von 31 kcal/mol zwischen den beiden Dipolarophilen entspricht die obige Geschwindigkeitsdifferenz einem Mesomerieenergie-Verlust von 29%. Der Übergangszustand der Ozon-Addition würde demnach ähnlich früh auf der

---

a) Bindungsordnungen und Bindungslängen sind im Benzol und im Butadien von ähnlicher Größe, so daß Reaktivitätsunterschiede aus anderen Ursachen als der Änderung der Mesomerieenergie nicht groß sein sollten. Benzol: d_{CC} = 1.39 Å, Bindungsordnung 1.667; Butadien: $d_{1,2}$ = 1.34 Å, Bindungsordnung von C^1 - C^2 1.894.

Reaktionskoordinate liegen wie diejenigen anderer 1.3-Dipolarer Cycloadditionen (Lit. 19, 23, 169).

Die Kinetik der Ozonolyse von Alkyläthylenen wurde von Williamson und Cvetanovic (Lit. 265) untersucht. Im oberen Teil der Abb. 22 wurden die log k_2-Werte gegen die Photoionisationspotentiale der Alkyläthylene (Lit. 193, 270, 271) aufgetragen [a]. Entgegen der Erwartung ist der reaktionsfördernde Einfluß der Alkylsubstituenten bei den Alkyläthylenen wesentlich geringer als bei den Alkylbenzolen. Bisher ist keine einzige 1.3-Dipolare Cycloaddition bekannt, bei der die Veränderung des dipolarophilen Ionisationspotentials um 1.5 eV (Vergleich von Äthylen und 2-Hexen) lediglich mit einer Geschwindigkeitsänderung von 6 verbunden ist.

Bei Alkyläthylenen und Alkylbenzolen steigt die Ozonolysegeschwindigkeit mit wachsendem Ionisationspotential; Ozon erweist sich damit als elektronischer "Antipode" des nucleophilen Diazomethans.

---

a) Vrbaski und Cvetanovic (Lit. 272) stellten bereits 1960 ein ähnliches Diagramm für die Ozonolyse in der Gasphase auf.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte benutzt: Kernresonanzspektrometer A-60, Herst. Varian; IR-Spektrograph Modell III, Herst. E. Leitz; IR-Spektrophotometer Modell 125, Herst. Perkin-Elmer; UV-Spektrophotometer Modell PMQ II, Herst. C. Zeiss. Alle NMR-Spektren wurden mit TMS als internem Standard aufgenommen. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Mol.-Massen wurden mit dem Mechrolab-Dampfdruck-Osmometer bestimmt.

Präparative Methodik, Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien

A. Diazoalkane

Spektroskopische Daten und Schmelzpunkte der Diazoalkane: Tab. 1, S. 5 ; Haltbarkeit in verschiedenen Lösungsmitteln: Tab. 2, S. 9 und Tab. 3, S. 10. Zur Titerbestimmung von Diazoalkan-Lösungen wurde die volumetrische Methode (S. 151) verwendet.

1. Diazomethan: Für präparative Ansätze wurden verd. äther. Lösungen aus Nitrosomethyl-harnstoff und Kaliumhydroxid (Lit. 273a) hergestellt. Für kinetische Versuche wurde Diazomethan aus p-Toluolsulfonyl-methylnitrosamid und 50proz., wäßr. Kalilauge (Lit. 274) bei 60^0 freigesetzt. Das Diazomethan-Gas wurde im Stickstoffstrom durch ein Kaliumhydroxid-Trockenrohr in einen Kolben mit dem gewünschten Lösungsmittel eingeleitet. Das NMR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff zeigt, daß das so erhaltene Diazomethan weniger als 3% Verunreinigungen enthält.

2. Diazoessigsäure-äthylester wurde hergestellt aus Glycin-äthylesterhydrochlorid (Lit. 273b). Das Rohprodukt wurde unter Zusatz von Bariumhydroxid-hydrat einer Wasserdampfdestillation bei $55\text{-}70^0/10$ Torr unterworfen. Das gereinigte Produkt wurde anschließend unter Stickstoff fraktioniert destilliert; Sdp. $39^0/9$ Torr, $n_D^{25} = 1.4605$ (Lit. 273b: $45^0/12$ Torr).

3. Kernsubstituierte Diphenyldiazomethane wurden durch Oxidation der kernsubstituierten Benzophenonhydrazone mit Quecksilberoxid oder Silberoxid in Äther, n-Pentan oder Benzol bei Raumtemp. hergestellt. Die Benzophenonhydrazone wurden durch Erhitzen der Benzophenone mit Hydrazinhydrat oder wasserfreiem Hydrazin in n-Butanol

oder Äthanol unter Rückfluß hergestellt (zur Methode siehe Lit. 98, 275, 276).

p.p'-Dinitro-benzophenonhydrazon: 10.1 g (37.0 mmol) p.p'-Dinitrobenzophenon (Lit. 277c), 11.9 g (200 mmol) 85proz. Hydrazinhydrat und 100 ml absol. Äthanol wurden 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der schwarzbraun verfärbten Reaktionslösung fiel im Verlauf der Reaktion das Hydrazon in körnigen, orangefarbenen Kristallen aus. Nach dem Erkalten wurde abgenutscht und 2mal mit eiskaltem, absol. Äthanol gewaschen; Ausb. 5.45 g (51%), Schmp. 214-217^0 (Lit. 278: 208-209^0).

p-Nitro-benzophenonhydrazon: 79.4 g (350 mmol) p-Nitro-benzophenon, 80.5 ml (1.40 mol) 85proz. Hydrazinhydrat und 800 ml absol. Äthanol wurden 19 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die dunkelrote Lösung am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 120 ml eingeengt und auf 0^0 gekühlt, wobei das Hydrazon kristallin ausfiel. Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol 51.0 g (60%) große, glänzende, gelbe Kristallblätter, Schmp. 80-84^0 (Lit. 276: 85-86^0).

p.p'-Dichlor-benzophenonhydrazon: 34.8 g (138 mmol) p.p'-Dichlor-benzophenon, 22.5 g (70 mmol) wasserfreies Hydrazin und 110 ml n-Butanol wurden 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol 27.1 g (74%) farblose Kristalle, Schmp. 91.5-92.5^0 (Lit. 98: 96^0).

p-Chlor-benzophenonhydrazon: 48.0 g (222 mmol) p-Chlor-benzophenon, 28.5 g (890 mmol) wasserfreies Hydrazin und 60 ml absol. Äthanol wurden 44 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Auswaschen des Rohprodukts (50.7 g) mit 50proz., wäßr. Äthanol und zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol 16.6 g (32%) blaßgelbe, glänzende Tafeln, Schmp. 103-105.5^0 (Lit. 278: 103-104^0).

Benzophenonhydrazon wurde nach Lit. 275 hergestellt.

p-Methoxy-benzophenonhydrazon: 84.4 g (400 mmol) p-Methoxy-benzophenon, 94.4 g (1.60 mol) 85proz. Hydrazinhydrat und 320 ml n-Butanol wurden 76 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Versetzen des öligen Rohprodukts mit eiskaltem Äthanol fielen 86.5 g (96%) Hydrazon aus, das aus absol. Äthanol umkristallisiert wurde; 76.5 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 61-75^0, für die das NMR-Spektrum ein 56:44-Gemisch der beiden isomeren Formen (vgl. Lit. 279) α(Phenyl und NH_2 cis-ständig) und β(p-Methoxyphenyl und NH_2 cis-ständig) anzeigte:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): α-Form: τ = 6.23 (s, OCH_3);
β-Form: τ = 6.15 (s, OCH_3).

p.p'-Dimethoxy-benzophenonhydrazon: 20.0 g (82.4 mmol) p.p'-Dimethoxy-benzophenon, 50 ml wasserfreies Hydrazin (1.58 mol) und 80 ml absol. Äthanol wurden 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol 15.2 g (72%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 86.5-88^0 (Lit. 280: 84-86^0).

p.p'-Bis-dimethylamino-benzophenonhydrazon: 161 g (600 mmol) Michlers Keton, 62.0 g (1.93 mol) wasserfreies Hydrazin und 500 ml n-Butanol wurden 60 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Umkristallisieren aus absol. Äthanol 142 g (84%) blaßgelbe Kristallnadeln, Schmp. 154-155^0 (Lit. 281: 150^0).

a. Bis-(p-nitrophenyl)-diazomethan: Zur Mischung aus 7.0 g (24.4 mmol) p.p'-Dinitrobenzophenonhydrazon, 4 g wasserfreiem Natriumsulfat und 0.3 ml gesätt. äthanol. Kalilauge in 500 ml Benzol wurde 13.2 g (61.0 mmol) gelbes Quecksilberoxid zugegeben und 18 Stdn. bei 25^0 gerührt. Die rote Lösung des Diazoalkans wurde dekantiert und der Rückstand 5mal mit je 500 ml Benzol ausgezogen. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels aus den vereinigten Diazoalkan-Lösungen erhielt man 6.7 g (97%) ziegelrote Kristalle, Schmp. 141-143^0 (Lit. 278: 143-144^0).

b. p-Nitro-diphenyldiazomethan: Die Reaktionsmischung von 15.7 g (65 mmol) p-Nitrobenzophenonhydrazon, 6 g wasserfreiem Natriumsulfat und 10 Tropfen gesätt. äthanol. Kalilauge in 50 ml n-Pentan wurde mit 18.5 g (80 mmol) Silberoxid versetzt und 1 Stde. bei 25^0 gerührt. Die rote Lösung des Diazoalkans wurde dekantiert und der Rückstand mit drei 200 ml-Portionen Äther extrahiert. Nach dem Abrotieren der Lösungsmittel erhielt man 13.2 g (85%) rote Kristalle, Schmp. 83-84.5^0 (Lit. 36: 70-78^0).

c. Bis-(p-chlorphenyl)-diazomethan: Der Mischung aus 13.3 g (50.0 mmol) p.p'-Dichlor-benzophenonhydrazon, 6 g wasserfreiem Natriumsulfat und 15 Tropfen gesätt. äthanol. Kalilauge in 250 ml Äther wurde 13.9 g (60.0 mmol) Silberoxid zugegeben und 20 Min. bei 20^0 gerührt. Ausb. 10.2 g (78%) blaßrote Kristalle, Schmp. 103^0 (Lit. 98: 107^0).

d. p-Chlor-diphenyldiazomethan: Die Mischung aus 13.8 g (60.0 mmol) p-Chlor-benzophenonhydrazon, 7 g wasserfreiem Natriumsulfat und 3 Tropfen gesätt. äthanol. Kali-

lauge in 250 ml Äther wurde mit 17.4 g (75.0 mmol) Silberoxid versetzt und 15 Min. bei 25-30^0 gerührt. Nach Tieftemp.-Kristallisation aus absol. Methanol 11.5 g (85%) rote Kristalle, Schmp. 31.5-32.5^0 (Lit. 278: 26-27^0).

e. Diphenyldiazomethan wurde nach Lit. 37 hergestellt; Schmp. 30.5-31.5^0.

f. p-Methoxy-diphenyldiazomethan: Eine Mischung aus 11.3 g (50.0 mmol) p-Methoxybenzophenonhydrazon, 5 g wasserfreiem Natriumsulfat und 500 ml n-Pentan wurde mit 13.9 g (60.0 mmol) Silberoxid 90 Min. bei 20^0 gerührt. Ausb. 10.6 g (94%) blaßrote Kristalle, Schmp. 53-54^0 (Lit. 282: 56^0).

g. Bis-(p-methoxyphenyl)-diazomethan: Die Mischung aus 12.8 g (50.0 mmol) p.p'-Dimethoxy-benzophenonhydrazon, 5 g wasserfreiem Natriumsulfat und 500 ml n-Pentan wurde mit 13.9 g (60.0 mmol) Silberoxid versetzt und 1 Stde. bei 23^0 gerührt. Die rote Lösung des Diazoalkans wurde dekantiert und der Rückstand mit fünf 200 ml-Portionen Äther extrahiert. Abrotieren der Lösungsmittel erbrachte 11.5 g (90%) rotviolette Blättchen, Zers.-P. 105-106^0 (Lit. 280: 103-104^0).

h. Bis-(p-dimethylaminophenyl)-diazomethan: Außer der IR-Frequenz bei 4.97 μ (Lit. 35) finden sich keine Angaben über Syntheseweg, Ausbeute und physikalische Daten; dagegen wurden mehrere vergebliche Syntheseversuche erwähnt (Lit. 283, 284).

Die Synthese des zerfallsfreudigen Diazoalkans gelang nur, wenn sorgfältig gereinigte, unpolare Lösungsmittel verwendet wurden (Cyclohexan, n-Pentan). In Äther oder DMF trat bereits im Zuge der Oxidation des Hydrazons in größerem Umfang Zersetzung zum Azin ein.

In einem 1-Ltr.-Dreihalskolben mit Innenthermometer und KPG-Rührer wurden 16.9 g (60.0 mmol) Michlers Keton-hydrazon, 20.8 g (90.0 mmol) Silberoxid und 700 ml Cyclohexan (Merck, p.a., über basisches Aluminiumoxid filtriert, n_D^{20} = 1.4262) bei 30^0 stark gerührt, wobei sich die Lösung langsam blaßrot färbte. Nach 2 Stdn. wurde auf 5^0 gekühlt und durch ein hartes Filter abgenutscht. Der Titer der filtrierten Lösung betrug 7.2 mmol/l (700 ml, 5 mmol, 8%).

Lösungen des Diazoalkans in n-Pentan oder Cyclohexan sind deutlich stabiler als äther. Lösungen. Der vollständige Zerfall in Cyclohexan bei -40^0 erforderte mehr als 5 Tage.

4. Kernsubstituierte Phenyldiazomethane

$R-C_6H_4-CHN_2$ wurden teils durch Einwirkung von Natriummethylat auf die Aldehyd-tosylhydrazone (R = m-Cl, p-Cl, H, m-CH_3, p-CH_3) hergestellt und teils durch Umsetzung der Aldehyd-hydrazone mit Quecksilberoxid (R = p-NO_2, p-CN, p-OCH_3, p-$N(CH_3)_2$).

Die Aldehyd-tosylhydrazone (R = m-Cl, p-Cl, H, p-CH_3) erhielt man nach Lit. 38 aus p-Tosylhydrazin und dem Aldehyd in Methanol. Von der Literatur stark abweichende Schmp. wurden für p-Chlorbenzaldehyd-tosylhydrazon (Schmp. 147-149.5 aus Methanol; Lit. 38: 170-171^0) und für p-Tolualdehyd-tosylhydrazon (Schmp. 145-147.5^0 aus Methanol; Lit. 38: 115-116^0) gefunden. Letzteres ergab die folgende Elementaranalyse:

(G_2) 4.052 mg Subst., 9.330 mg CO_2, 2.000 mg H_2O;
2.698 mg Subst., 0.245 ml N_2 bei 24^0 und 726 Torr.

$C_{15}H_{16}N_2O_2S$ (288.4)	Ber.	C	62.48	H	5.59	N	9.72
	Gef.	C	62.82	H	5.52	N	9.97

Ebenfalls nach Lit. 38 wurde das noch unbekannte m-Tolualdehyd-tosylhydrazon hergestellt. 36.1 g (300 mmol) frisch dest. m-Tolualdehyd wurden unter Stickstoff mit einer auf 50^0 erwärmten Lösung von 55.8 g (300 mmol) p-Toluolsulfonylhydrazin in 75 ml Methanol versetzt. Nach 5 Min. kühlte man auf 0^0 ab und filtrierte das ausgefallene Tosylhydrazon ab. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 75.8 g (88 %) farblose Kristalle, Schmp. 118.5-120^0.

(G5) 3.368 mg Subst., 7.741 mg CO_2, 1.660 mg H_2O;
3.087 mg Subst., 0.279 ml N_2 bei 26^0 und 729 Torr.

$C_{15}H_{16}N_2O_2S$ (288.4)	Ber.	C	62.48	H	5.59	N	9.72
	Gef.	C	62.72	H	5.51	N	9.89

p-Cyan- und p-Nitro-benzaldehyd-hydrazon wurden nach Lock und Stach (Lit. 285) durch Zugabe einer äthanol. Lösung der Benzaldehyde zu überschüss. 85proz. Hydrazinhydrat bei 55^0 hergestellt.

p-Methoxy-benzaldehyd-hydrazon wurde nach Lit. 38 durch Umsetzung von p-Methoxybenzaldehyd mit wasserfreiem Hydrazin in Äther bei 0^0 hergestellt.

p-Dimethylamino-benzaldehyd-hydrazon, dessen Synthese an seiner Instabilität gescheitert war (Lit. 34), wurde erstmals hergestellt. In einem 250 ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Stickstoff-Überleitungsrohr wurden 9.30 g (62.4 mmol) p-Dimethylamino-benzaldehyd (Merck, p.a.) unter trockenem Stickstoff in 50 ml Äther suspendiert und bei 0^0 unter Rühren mit 4.0 ml (120 mmol) wasserfreiem Hydrazin (Lit. 275b) versetzt, wobei der Benzaldehyd in Lösung ging. Aus der klaren Lösung fiel nach wenigen Min. das Hydrazon in farblosen Kristallen aus. Es war bei 0^0 in äther. Suspension mehr als 12 Stdn. unzersetzt haltbar; an der Luft bei 10^0 ging es in wenigen Min. in das gelbe p.p'-Bis-dimethylamino-benzalazin über.

a. p-Nitro-phenyldiazomethan: Die Synthese wurde vergeblich von Martin (Lit. 36) versucht; Yates (Lit. 35) beschreibt das IR-Spektrum der Verbindung; weitere Literaturdaten existieren bisher nicht.
In einem 1-Ltr.-Dreihalskolben mit KPG-Rührer wurden 14.2 g (86 mmol) p-Nitrobenzaldehyd-hydrazon, 39.0 g (180 mmol) Quecksilberoxid und 8 g wasserfreies Natriumsulfat in 500 ml Benzol suspendiert. Nach 20stdg. Rühren bei 20^0 wurde die benzolische Lösung vom Reaktionsschlamm dekantiert. Dieser wurde darauf solange mit Benzol ausgezogen, bis dieses nahezu farblos bleib. Nach dem Filtrieren wurde das Benzol abrotiert. Ausb. 10.2 g (73 %) orangefarbene Kristalle, Schmp. $63-69^0$.

b. p-Cyan-phenyldiazomethan wurde erstmals hergestellt. 10.0 g (69.0 mmol) p-Cyanbenzaldehyd-hydrazon wurden mit 29.0 g (134 mmol) Quecksilberoxid und 8 g wasserfreiem Natriumsulfat in 500 ml Äther bei 30^0 gerührt. Nach dem Zutropfen von 0.4 ml gesätt. äthanol. Kalilauge färbte sich die Reaktionslösung langsam zinnoberrot. Nach 80 Min. wurde die äther. Lösung abfiltriert und vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 2.8 g (28 %) blaßrote Kristalle, Schmp. $55.5-57.5^0$.

c. Phenyldiazomethan, p-Tolyl-diazomethan, p-Chlor- und m-Chlor-phenyldiazomethan wurden nach Lit. 38 durch Umsetzung der Aldehyd-tosylhydrazone mit Natriummethylat hergestellt. Nach derselben Methode erhielt man das bisher noch unbekannte m-Tolyldiazomethan. Eine Mischung von 24.6 g (85.2 mmol) m-Tolualdehyd-tosylhydrazon, 8.1 g (150 mmol) Natriummethylat und 135 ml Triäthylenglykol wurde 15 Min. gerührt. Das bei der Deprotonierung des Tosylhydrazons entstandene Methanol wurde abrotiert und die klare Reaktionslösung 45 Min. auf 60^0 erwärmt. Anschließend wurde auf 500 ml Eis-Wasser-Gemisch gegossen und 4mal mit je 20 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinig-

ten Extrakte wurden auf -20° gekühlt, das ausgefallene Aldazin abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer bei 0° vom Lösungsmittel befreit, wobei 6.55 g eines roten Öls zurückblieben, das langsam Stickstoff abspaltete. Das Öl wurde sofort mit DMF aufgenommen, die Lösung in einen 250-ml-Meßkolben überführt und zur Marke aufgefüllt. Der Titer betrug 156 mmol/l (250 ml, 39.0 mmol, 46%).

d. p-Methoxy-phenyldiazomethan wurde nach Lit. 38 hergestellt.

e. p-Dimethylamino-phenyldiazomethan wurde erstmals hergestellt. Die auf S. 130 beschriebene, äther. Suspension von p-Dimethylamino-benzaldehyd-hydrazon wurde auf -10° gekühlt und das hydrazin-haltige Solvens abdekantiert. Nach zweimaligem Waschen des Hydrazons mit eiskaltem Äther wurden 100 ml Äther und 20 g wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt. Unter Rühren wurden 21.7 g (100 mmol) Quecksilberoxid in kleinen Portionen so zugegeben, daß die Temp. nicht über 0° anstieg. Unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Aldazin färbte sich die Reaktionslösung langsam blaßrosa. Nach vollendeter Zugabe des Quecksilberoxids wurde die Diazoalkan-Lösung 2mal durch ein feinporiges Filter filtriert. Der Titer betrug 15 mmol/l (80 ml Lösung = 2%, bezogen auf 62.4 mmol eingesetzten p-Dimethylamino-benzaldehyd).

p-Dimethylamino-phenyldiazomethan war auch bei tiefer Temp. nicht in Substanz isolierbar. Beim Abrotieren des Äthers bei -10° erhielt man nur die zitronengelben Kristalle des Azins. Die Anwesenheit von Spuren von Schwermetall oder Schwermetallsalz führt zum schnellen Zerfall des Diazoalkans. So war festzustellen, daß das Diazoalkan im Kontakt mit dem Reaktionsschlamm (Hg und HgO) der Synthesemischung mit höherer Geschwindigkeit zerfiel, als in der abfiltrierten Lösung. Möglicherweise können höhere Ausb. erzielt werden, wenn man die äther. Diazoalkan-Lösung jeweils nach kürzeren Reaktionszeiten vom Reaktionsschlamm trennt, Äther nachfüllt und das noch vorhandene Hydrazon weiteroxidiert.

Die unter c. bis e. aufgeführten, nichtkristallinen Aryldiazomethane sind wegen ihrer geringen Thermostabilität nicht völlig von den Azinen zu befreien. Die nicht ungefährliche Destillation von Phenyldiazomethan unter 1.5 Torr ergab nur ein maximal 85proz. Präparat (Lit. 286). Mit der in Lit. 38 beschriebenen Methode des Ausfrierens des Azins aus der Pentanlösung des Diazoalkans können auf gefahrlose Weise Präparate von ähnlichem Diazoalkangehalt gewonnen werden (Tab. 1). Bei den kinetischen und präparativen Vorhaben der vorliegenden Arbeit ging das Azin keine störenden Nebenreaktionen ein.

B. Dipolarophile

1. 1-substituierte Butadiene

trans-1-Carbomethoxy-butadien: Lit. 287. Nach zweimaliger, fraktionierter Destillation über eine 20 cm-Vigreuxkolonne Sdp. 35-38^0/9 Torr (Lit. 287: 36-38^0/9 Torr).

trans-1-Phenyl-butadien: Lit. 288. Nach viermaliger, fraktionierter Destillation Sdp. 80.5-80.8^0/25 Torr, n_D^{25} = 1.608 (Lit. 288: Sdp. 78-81^0/8 Torr, n_D^{25} = 1.607-1.608).

1-Acetoxy-butadien (35% cis + 65% trans): Lit. 289. Nach fraktionierter Destillation Sdp. 34.5^0/7 Torr, n_D^{20} = 1.466 (Lit. 289: Sdp. 57.8^0/40 Torr, n_D^{20} = 1.4622). Anhand des NMR-Spektrums (τ = 7.89 und 7.92, 2 s, CH_3) wurde obiges cis : trans-Verhältnis ermittelt. Das intensivere Methylsignal bei τ 7.92 ist nach Georgieff und Dupre (Lit. 290) dem trans-Isomeren zuzuordnen.

1-Methoxy-butadien (41% cis + 59% trans) wurde durch Pyrolyse von 1.1.3-Trimethoxy-butan am Aktivkohlekontakt bei 350^0/10 Torr hergestellt (Lit. 291); nach fraktionierter Destillation über eine 20 cm-Vigreuxkolonne Sdp. 41-44^0/138 Torr (Lit. 291: 44-46^0/87 Torr). Anhand des NMR-Spektrums (τ = 6.49 und 6.53, 2 s, OCH_3) wurde das Isomerenverhältnis ermittelt. Raab (Lit. 179) ordnete der Hauptkomponente des Isomerengemisches die trans-Struktur zu.

trans-1-Dimethylamino-butadien: Lit. 292. Nach fraktionierter Destillation Sdp. 65-67^0/11 Torr (Lit. 292: 64-66^0/10 Torr).

2. 2-Substituierte Butadiene

2-Methoxy-butadien wurde hergestellt durch Jod-methoxylierung von Butadien mit Quecksilberoxid und Jod in Methanol und anschließende Dehydrohalogenierung des 1-Jod-2-methoxy-3-butens mit Kaliumhydroxid (Lit. 293). Die Lit.-Ausb. ("höchstens 52-55%") wurde auf 69% gesteigert. Es zeigte sich, daß beim Abdestillieren des Methanol/1-Methoxy-butadien-Gemischs aus dem KOH-Rückstand der Dehydrohalogenierung ein Teil des 1-Methoxy-butadiens im Rückstand eingeschlossen wurde. Durch gelegentliches Unterbrechen der Destillation und Auflockern des Rückstandes mit einem Spatel konnte auch dieser Produktanteil gewonnen werden. Nach fraktionierter Destillation Sdp. 72-75^0/720 Torr, n_D^{16} = 1.4483 (Lit. 293: Sdp. 74-75.5^0, n_D^{15} = 1.4480).

2-Phenyl-butadien: Lit. 294. Nach fraktionierter Destillation über eine 20 cm-Vigreux-kolonne Sdp. 56-58°/9 Torr, n_D^{20} = 1.5462 (Lit. 294: Sdp. 55-60°/15 Torr, n_D^{20} = 1.5484).

3. Enamine

N-Methyl-allenimin wurde aus 2.3-Dibrom-propen mit Methylamin hergestellt (Lit. 295a) und das entstandene N-(2-Bromallyl)-methylamin mit Natriumamid in flüss. Ammoniak dehydrobromiert. Die Dehydrobromierung wurde in Anlehnung an die Analogievorschrift für die Synthese von N-Äthyl-allenimin (Lit. 295b) durchgeführt. Wegen des niedrigen Sdp. des N-Methyl-allenimins (49°) waren einige Abänderungen erforderlich.
N-Methyl-allenimin wurde bisher noch nicht in Reinsubstanz hergestellt. Bottini (Lit. 295a) beschreibt die Synthese eines Gemischs von 3-4 Teilen N-Methyl-allenimin und 1 Teil N-Methyl-propargylamin. Das NMR-Spektrum des N-Methyl-allenimins wurde von Loewenstein (Lit. 296) untersucht.
Einer Suspension von 20.0 g (513 mmol) Natriumamid in 700 ml flüss. Ammoniak wurden bei -35° 63.6 g (425 mmol) N-(2-Bromallyl)-methylamin zugetropft. Nach 3 Stdn. wurden 120 ml Toluol (über basisches Aluminiumoxid filtriert und fraktioniert dest.) zugegeben. Dann wurde die Reaktion durch langsames Zutropfen von 3 ml Wasser gestoppt und das Ammoniak langsam (15 Stdn.) abgedampft, um ein Mitreissen des leichtflüchtigen N-Methyl-allenimins zu vermeiden. Zum Reaktionsgemisch wurden 100 ml Wasser gegeben, die Toluolphase abgetrennt, die wäßr. Phase einige Male mit wenig Toluol extrahiert und die vereinigten Toluolextrakte über festem Natriumhydroxid getrocknet. Danach wurde über eine 40-cm-Glasfüllkörper-Kolonne fraktioniert destilliert. Die bei 30-90° übergehenden Fraktionen (30 ml) enthielten N-Methyl-allenimin, N-Methyl-propargylamin und wenig Toluol. Bei der erneuten Fraktionierung wurde der Anteil vom Sdp. 46-52°, n_D^{25} = 1.4210-1.4280 (13.1 g, 45%) abgetrennt, der N-Methyl-allenimin in ca. 95proz. Reinheit (NMR) enthielt. Eine dritte Destillation ergab 10.1 g (35%) N-Methyl-allenimin als farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit, Sdp. 48.8-49.5°/718 Torr, n_D^{25} = 1.4245, Reinheit > 96% (NMR). Das Produkt wurde unter Stickstoff aufbewahrt und war 3 Monate unzersetzt haltbar.
IR (Film): 3097 und 926 ($H_2C=C$, 1779 (C=C); keine Absorption bei 3300 (C≡CH), 3230 (NH), 2100 (C≡C).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): τ = 5.31 (t, J(Allyl) ≈ 1.2 Hz, $=CH_2$), 7.99 (t, Ring-H_2), 7.50 (s, CH_3).

Die wegen der Flüchtigkeit schwierige Elementaranalyse gelang durch Explosion der geschlossenen Kapillaren mit der Substanzprobe im Verbrennungsrohr.

(G7) 1.521 mg Subst., 3.911 mg CO_2, 1.480 mg H_2O.

C_4H_7N (69.11)	Ber.	C	69.51	H	10.22
	Gef.	C	70.17	H	10.89

trans-β-Pyrrolidino-styrol: Lit. 297. Nach fraktionierter Destillation Sdp. 112.5-113.5°/0.001 Torr, n_D^{20} = 1.6345 (Lit. 297b: 108°/0.2 Torr). Das NMR-Spektrum wurde bereits teilweise von Pasto (Lit. 298) beschrieben.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ = 3.02 und 4.83 (d, AX-Spektrum der Vinyl-H, J_{trans} = 14.0 Hz), 6.89 (m, 2- und 5-H_2), 8.23 (m, 3- und 4-H_2).

4. Styrole

trans-β-Isopropyl-styrol: Lit. 299. Nach zweimaliger, fraktionierter Destillation über eine 15-cm-Glasfüllkörper-Kolonne Sdp. 80-82°/9 Torr, n_D^{20} = 1.5292 (Lit. 299a: Sdp. 81-83°/12 Torr, n_D^{19} = 1.5331).

5. α.β-ungesättigte Carboylverbindungen und Nitrile

Tetracyanäthylen, Fluka, purum, wurde 3mal bei 95°/1 Torr durch Aktivkohle sublimiert; Schmp. 198-199.5°.

Fumarsäuredinitril: Lit. 300. Nach Kristallisation aus Benzol Schmp. 96° (Lit. 300: 96°).

Acrylsäure-phenylester: Lit. 301. Nach zweimaliger, fraktionierter Destillation über eine 20-cm-Vigreuxkolonne Sdp. 86-86.5°/9 Torr, n_D^{20} = 1.5232 (Lit. 301: Sdp. 105°/20 Torr, n_D^{20} = 1.5210).

Mesaconsäure-dimethylester wurde hergestellt durch Verestern von Mesaconsäure mit 2 Moläquivv. Diazomethan in äther. Lösung. Nach fraktionierter Destillation über eine 20-cm-Vigreuxkolonne Sdp. 79°/9 Torr, n_D^{20} = 1.4551.

C. Reinigung der Lösungsmittel

Dimethylformamid: käufliches DMF wurde nach Bunge (Lit. 302) durch Destillation mit Benzol und Wasser gereinigt. Sdp. 40°/8 Torr, n_D^{25} = 1.4267. Für die kinetischen Versuche mit Tetracyanäthylen wurde DMF, Merck, Uvasol (≥ 99.7proz.) wie oben gereinigt. Sdp. 40°/8 Torr, n_D^{25} = 1.4271.

Diäthyläther: käuflicher Äther wurde über Calciumchlorid getrocknet, über basisches Aluminiumoxid filtriert und fraktioniert destilliert.

Cyclohexan, Merck, p.a., wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert; n_D^{20} = 1.4262.

Benzol, Merck, p.a., wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert, 2 Stdn. über Natrium unter Rückfluß gekocht und dann über eine 20 cm-Vigreuxkolonne fraktioniert; Sdp. 78.2-78.5°/720 Torr, n_D^{20} = 1.5009.

1.4-Dioxan, Merck, p.a., wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert und über Natrium aufbewahrt. n_D^{20} = 1.4221.

Essigsäure-äthylester, Merck, p.a., wurde über neutrales Aluminiumoxid filtriert und 2mal 3 Stdn. über Diphosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde bis zur Verwendung in einer Destillationsapparatur mit 50-cm-Vigreuxkolonne über Diphosphorpentoxid aufbewahrt und jeweils zum Gebrauch abdestilliert. Sdp. 75.5-75.8°/720 Torr, n_D^{20} = 1.3738.

Pyridin, Merck, p.a., wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert; n_D^{20} = 1.5093.

Benzonitril, Merck, zur Synthese, wurde 3mal 4 Stdn. über Diphosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht und fraktioniert destilliert. Das Destillat wurde nochmals unter trockenem Stickstoff über Calciumhydrid über eine 60-cm-Vigreuxkolonne fraktioniert. Sdp. 69.5°/9 Torr, n_D^{20} = 1.5282.

Acetonitril, Merck, zur Synthese, wurde 3mal 4 Stdn. über Diphosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht und dekantiert. Anschließend wurde über geglühtem Kaliumcarbonat über eine 60-cm-Vigreux-kolonne fraktioniert destilliert; Sdp. 80°/720 Torr, n_D^{20} = 1.3438.

n-Butanol, Merck, p.a., wurde 3 Stdn. über Bariumoxid unter Rückfluß gekocht, dekantiert und über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Das Filtrat wurde anschließend über Magnesiumspänen gekocht und abdestilliert. Sdp. 114.5-116°/713 Torr, n_D^{20} = 1.3992.

N-Methyl-formamid, Fluka, purum, wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert. n_D^{25} = 1.4297.

Methanol, Merck, p.a., $\leq$ 0.01% Wasser, wurde direkt verwendet; n_D^{20} = 1.3286.

Tetrachlorkohlenstoff, Merck, p.a., wurde 2mal 4 Stdn. über Diphosphorpentoxid unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Das Destillat wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert; n_D^{20} = 1.4592.

D. Schichtchromatographie

Die Bereitung der Platten (20 · 20 cm, Schichtdicke 2 mm) erfolgte nach der Vorschrift von Merck (Lit. 303). Als Sorptionsmittel diente Kieselgel $PF_{254+366}$ (Merck). Nach 48stdg. Trocknen an der Luft bei Raumtemp. wurde durch Erhitzen im Trockenschrank aktiviert. Vor der präparativen Schichtchromatographie wurden zur Bestimmung des günstigsten Laufmittels stets mehrere analytische Dünnschichtchromatogramme (Schichtdicke 0.1 mm) angefertigt.
Die Lösung der Substanzprobe (100 mg in 1 ml Lösungsmittel) wurde mit einer Injektionsspritze 2-3 cm vom Plattenrand entfernt in dünner Linie aufgetragen. Eine Trennung wurde meist erst nach mehrmaliger Entwicklung erzielt; bei der ersten Entwicklung wanderte das Substanzgemisch etwa 3-5 cm.
Nach erfolgter Trennung und Lufttrocknung der Platten wurden die Substanzzonen durch Bestrahlen mit der UV-Lampe kenntlich gemacht und markiert. Die einzelnen Zonen wurden mit einem Spatel abgeschabt und die Substanzen durch Eluieren mit einem geeigneten Lösungsmittel in einer kleinen Chromatographiesäule isoliert.

Additionen des Diphenyldiazomethans

A. 1.1.2.2-Tetracyan-3.3-diphenyl-cyclopropan (92f)

1.92 g (15.0 mmol) sublimiertes Tetracyanäthylen wurden in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und bei 0^0 unter Rühren mit 2.91 g (15.0 mmol) Diphenyldiazomethan in kleinen Portionen versetzt. Die rote Farbe des Diazoalkans verschwand nach jeder Zugabe in wenigen s; dabei wurde Stickstoff entwickelt und ein farbloser Niederschlag fiel aus. Nach beendeter Zugabe wurde die blaßgelbe Reaktionslösung bei Raumtemp. bis auf ca. 1 ml einrotiert. Die farblosen Kristalle des Addukts wurden abgenutscht und getrocknet. Ausb. 4.40 g (100%), Zers. unter Schwarzfärbung ab 240^0, Schmp. $262-266^0$. Die Analysenprobe wurde aus Äthanol umkristallisiert und schmolz bei $265-266^0$ (Zers.).

IR(KBr): 3061, 1495, 7 starke Banden von 694-778 (C_6H_5), 2250 (CN), 1030 (Cyclopropan).

UV(Cyclohexan): kein Absorptionsmaximum oberhalb 280 nm.

(G16) 4.490 mg Subst., 12.792 mg CO_2, 1.340 mg H_2O;
2.508 mg Subst., 0.446 ml N_2 bei 27^0 und 722 Torr.

$C_{19}H_{10}N_4$ (294.3)	Ber.	C	77.54	H	3.42	N	19.04
	Gef.	C	77.75	H	3.34	N	19.22

Mol.-Masse 289 (osmometrisch in Aceton).

B. Fumarsäuredinitril-Addukt

1. 3.4-Dicyan-5.5-diphenyl-2-pyrazolin (93d)

758 mg (9.70 mmol) Fumarsäuredinitril in 25 ml wasserfreiem Acetonitril wurden bei 0^0 mit 1.88 g (9.70 mmol) Diphenyldiazomethan versetzt und 6 Tage bei 5^0 aufbewahrt. Das Lösungsmittel wurde unter 1 Torr abrotiert. Das NMR-Spektrum zeigte, daß der amorphe Rückstand (2.86 g) noch ca. 5% Acetonitril enthielt; eine Kristallisation gelang nicht. Nachdem bei $35^0/0.001$ Torr der größte Teil des Acetonitrils entfernt worden war, wurde das Produkt spektroskopisch analysiert:

IR(Film): 3295 (NH), 2218 (C≡N), 1538 (C=N).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ = 2.41-2.93 (m, C_6H_5 + NH), 5.17 (s, 4-H).

Die Ausbeute wurde durch quantitat. NMR-Analyse mit 1.1.2.2-Tetrachloräthan (TCÄ) als Standard bestimmt. 132.7 mg 93d-Rohprodukt (2.86 g) und 31.4 mg (0.187 mmol) TCÄ wurden in $CDCl_3$ gelöst und auf 1 ml aufgefüllt. Die Flächen des Produkt- und Standard-Peaks wurden im gedehnten 60 MHz-Spektrum (sweep width 100 cps) planimetrisch ausgemessen.

Substanz	planimetriertes Signal	Protonenzahl	Fläche für 1 Proton
TCÄ	τ 4.11 (s)	2	70
93d	τ 5.17 (s, 4-H)	1	164

Da 70 Flächeneinheiten des Standards 0.187 mmol entsprechen, berechnet man für die 164 Flächeneinheiten von 93d 0.438 mmol. Auf die Gesamtmenge des Rohaddukts bezogen ergibt dies 9.44 mmol (97%).

2. 1.2-Dicyan-3.3-diphenyl-cyclopropan (94 und 95)

1.94 g 93d wurden unter 0.001 Torr erwärmt. Bei ca. 75° (Bad) begann die Abspaltung von Stickstoff. Nach 5 Min. Erhitzen auf 140° erstarrte die schäumende Schmelze zur farblosen Kristallmasse; nach weiteren 10 Min. war die Stickstoffabspaltung beendet. Der Gewichtsverlust der pyrolisierten Probe betrug 0.22 g, entsprechend 109% der erwarteten Stickstoffmenge. Das NMR-Spektrum des rohen Pyrolysats zeigte ein Gemisch der diastereomeren Cyclopropane 94 (trans-Produkt) und 95 (cis-Produkt) im Verhältnis 44 : 56. Umkristallisieren aus absol. Äthanol ergab 1.52 g (87%) farblose Kristalle (Gemisch von 94 und 95) mit Schmp. 200-212°.
Zur Trennung chromatographierte man an Kieselgel ($CHCl_3$/Essigester = 12/1; 2mal entwickelt, 3 Zonen im UV-Licht; Elution mit Essigester).

Zone 1 (größerer R_F-Wert: 94, Schmp. 245-248°.
IR(KBr): 3040, 1030 (Cyclopropan), 2247 (CN); 1494 (C_6H_5).
UV(Cyclohexan): $\lambda_{max.}$ (lg ε) = 264 nm (2.63).
^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ = 2.60 (s, C_6H_5), 7.10 (s, 1- und 2-H).

Zone 2 (kleinerer R_F-Wert): 95, Schmp. 226.5-227.5°.
IR(KBr): 3030 (Cyclopropan), keine Bande bei 1030; 2240 (CN), 1488 (C_6H_5).
^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ = 2.27-2.82 (m, C_6H_5), 7.28 (s, 1- und 2-H).

(G17) 3.604 mg Subst., 11.018 mg CO_2, 1.600 mg H_2O;
2.901 mg Subst., 0.304 ml N_2 bei 27° und 717 Torr.

$C_{17}H_{12}N_2$ (244.3)	Ber.	C	83.58	H	4.95	N	11.47
	Gef.	C	83.43	H	4.97	N	11.25

C. 1.1-Diphenyl-2-(1-methoxyvinyl)-cyclopropan (53f)

12.2 g (63.0 mmol) Diphenyldiazomethan wurden in 11.35 g (135 mmol) 2-Methoxybutadien gelöst und 90 Stdn. bei 40° im Dunkeln aufbewahrt. Das überschüss. 2-Methoxybutadien wurde bei 30° abrotiert und der farblose, viskose Rückstand (14.2 g, 90%) bei 121-123°/0.001 Torr destilliert. Beim Abkühlen erstarrte das Destillat zu farblosen Kristallen (12.7 g, 81%) vom Schmp. 49-51°. Die Analysenprobe wurde durch zweimalige Tieftemp.-Kristallisation aus Petroläther (40-80°) gereinigt, Schmp. 52-52.5°, ^{1}H-NMR($CDCl_3$): S. 31.

(G1) 3.285 mg Subst., 10.408 mg CO_2, 2.140 mg H_2O.

$C_{18}H_{18}O$ (250.2)	Ber.	C	86.36	H	7.25	
	Gef.	C	86.46	H	7.29	

Additionen der kernsubstituierten Phenyldiazomethane

A. Norbornen-Addukte

1. 3c-Phenyl-(3arH,7acH)-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-3H-4t.7t-methano-indazol (29a)

3.85 g (41.0 mmol) Norbornen wurden in 26 ml einer 0.410 M äther. Lösung von Phenyldiazomethan*) (10.2 mmol) gelöst und 30 Stdn. bei Raumtemp. im Dunkeln aufbewahrt. Lösungsmittel und überschüss. Norbornen wurden am Hochvak. entfernt. Das viskose Öl (2.90 g) wurde bei 126-130°/0.001 Torr destilliert. Nach 1 Tag bei 5° erstarrte das Destillat zur gelben Kristallmasse vom Schmp. 30-39°. Durch Umlösen aus Äther/Petroläther (3 : 1) erhielt man körnige, gelbe Kristalle, Schmp. 63.5-67°, deren Elementaranalyse einem 1 : 1-Addukt entsprach; ^{1}H-NMR($CDCl_3$): S. 21.

(A3d) 3.750 mg Subst., 10.878 mg CO_2, 2.470 mg H_2O;
4.004 mg Subst., 0.479 ml N_2 bei 27° und 723 Torr.

$C_{14}H_{16}N_2$ (212.3)	Ber.	C	79.21	H	7.60	N	13.19
	Gef.	C	79.16	H	7.37	N	12.95

Das NMR-Spektrum des Rohprodukts ließ auf ein Gemisch der beiden Pyrazoline 29a und 30a im Verhältnis 90 : 10 schließen. Daneben enthielt das Rohprodukt das im eingesetzten Phenyldiazomethan enthaltene Benzalazin (ca. 18 Gew.-% des Diazoalkans, vgl. Tab. 1). Aus dem Gemisch der drei Substanzen wurde 29a durch Schichtchromatographie an Kieselgel isoliert (Cyclohexan/Äther 3 : 1; 3mal entwickelt, 6 Zonen und Rückstand waren im UV-Licht zu erkennen; Elution mit Äther).

Zone 5: (größerer R_F-Wert): Benzalazin, Schmp. 89-92.4°.

IR(CCl_4): 1628 (C=C + C=N-Kombinationsschwingung).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ = 1.32 (s, CH=N), 2.35 (m, C_6H_5).

---

*) Das eingesetzte Phenyldiazomethan-Rohprodukt enthielt 82 Gew.-% Diazoalkan und ca. 18 Gew.-% Benzalazin.

Zone 4 (kleinerer R_F-Wert): 29a, Schmp. 63.5-67°
IR(KBr): 1542 (N=N), keine NH-Bande.
^{1}H-NMR($CDCl_3$): S. 21.

Die Isolierung von 30a gelang nicht; zum NMR-Nachweis vgl. Abb. 7.
Die Ausbeute an Pyrazolin im Rohprodukt wurde durch quantitat. NMR-Analyse mit TCÄ als Standard zu 91% bestimmt. Die Berechnung stützte sich auf das Singulett des 7-H (τ 7.12), dessen chemische Verschiebung für 29a und 30a etwa gleich sein muß.

2. 3c-(p-Chlorphenyl)-(3arH.7acH)-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-3H-4t.7t-methano-indazol

4.70 g (50.0 mmol) Norbornen und 40 ml 0.331 M äther. p-Chlor-phenyldiazomethan (13.2 mmol) ergaben nach 30 Stdn. bei Raumtemp. 3.58 g Rohprodukt vom Schmp. 63-77°, das 12.4 mmol (94%) Pyrazolin enthielt (quantitat. NMR-Analyse mit TCÄ als Standard; 7-H (τ 7.06) als Referenzsignal). Das Produkt wurde in wenig warmem Benzol gelöst und durch Zugabe von n-Pentan umgefällt. Farblose Kristalle, Schmp. 96-97°.
IR(CCl_4): 1544 (N=N), keine NH-Bande.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ =2.58-3.06 (m, AA'BB'-Spektrum von C_6H_4), 4.90 (t, 3-H), 5.16 (dd, 7a-H), 7.06 (s, 7-H), 7.79 (s, 4-H). Die Kopplungskonstanten werden durch das p-Chlor gegenüber 29a nicht verändert (Ausnahme: $J_{3a,7a}$ = 6.7 Hz).

(A2k) 3.702 mg Subst., 9.253 mg CO_2 2.070 mg H_2O;
3.202 mg Subst., 0.364 ml N_2 bei 25° und 718 Torr.

$C_{14}H_{15}N_2Cl$ (246.8)	Ber.	C	68.15	H	6.13	N	11.35
	Gef.	C	68.21	H	6.26	N	11.69

Das NMR-Spektrum des Rohprodukts ließ auf ein Gemisch der zu 29a und 30a analogen Pyrazoline schließen. Neben dem 3-H-Triplett des anti-Aryl-pyrazolins bei τ 4.90 erschien bei 4.50 ein dd mit $J_{7a,3'}$ = 2.0 Hz, das dem 3'-H des syn-Arylpyrazolins zuzuordnen ist; das Flächenverhältnis von 3-H und 3'-H betrug ca. 9:1.

3. 3c-(p-Tolyl)-(3arH.7acH)-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-3H-4t.7t-methano-indazol

4.70 g (50.0 mmol) Norbornen und 32 ml 0.348 M äther. p-Tolyl-diazomethan (11.1 mmol) ergaben nach 12 Stdn. bei Raumtemp. 2.76 g gelbes Öl, das 10.8 mmol (97%) Pyrazolin enthielt (quantit. NMR-Analyse mit TCÄ als Standard; 7-H (τ 7.12) als Referenzsignal).

Nach 1 Woche bei 5^0 erstarrte das Öl zur blaßgelben Kristallmasse vom Schmp. $40-60^0$. Das Rohprodukt wurde bei $135-138^0/0.001$ Torr destilliert (Schmp. $48-60^0$) und anschließend aus Äther/Petroläther 3 : 1 umkristallisiert; Schmp. 77.5-79.5°.

IR(KBr): 1543 (N=N), keine NH-Bande.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ = 2.74-3.11 (m, C_6H_4), 4.95 (t, 3-H), 5.23 (dd, 7a-H), 7.12 (s, 7-H), 7.69 (s, CH_3), 7.85 (s, 4-H). Die Kopplungskonstanten werden durch den p-Methyl-Substituenten gegenüber 29a nicht verändert (Ausnahme: $J_{3a,7a}$ = 7.2 Hz).

(A6d) 3.551 mg Subst., 10.349 mg CO_2, 2.550 mg H_2O;
3.495 mg Subst., 0.378 ml N_2 bei 27^0 und 723 Torr.

$C_{15}H_{18}N_2$ (226.3)	Ber.	C	79.60	H	8.02	N	12.38
	Gef.	C	79.53	H	8.03	N	11.99

Im NMR-Spektrum des Rohprodukts erschien bei τ 4.56 das 3'-H-dd des syn-Aryl-pyrazolins; das Flächenverhältnis von 3-H und 3'-H betrug ca. 9 : 1.

B. Acrylsäure-äthylester-Addukte

1. 5-Phenyl-2pyrazolin-carbonsäure-3-äthylester (76c)

Der Lösung von 5.0 g (50.0 mmol) Acrylsäure-äthylester in 50 ml Äther wurden bei 0^0 24 ml 0.410 M äther. Phenyldiazomethan (9.6 mmol) unter Rühren zugetropft und 3 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wurden Lösungsmittel und überschüss. Acrylsäureester im Hochvak. entfernt. Das zurückbleibende Öl (2.60 g) kristallisierte langsam zur blaßgelben Kristallmasse vom Schmp. $43-51^0$, die 9.6 mmol (100%) Pyrazolin enthielt (quantitat. NMR-Analyse mit TCÄ als Standard; H_C als q bei τ 5.03 als Referenzsignal). Zur Analyse wurde 2mal aus Äther/Petroläther 3 : 1 umkristallisiert; farblose Kristallbüschel vom Schmp. $57.5-59^0$; ^{1}H-NMR($CDCl_3$): S. 39.

IR(CCl_4): 3390 (NH), 1708 (konj. Ester-C=O), 1571 (C=N).

(A4k): 3.551 mg Subst., 8.611 mg CO_2, 2.020 mg H_2O;
3.019 mg Subst., 0.363 ml N_2 bei 24^0 und 726 Torr.

$C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.3)	Ber.	C	66.04	H	6.47	N	12.84
	Gef.	C	66.18	H	6.37	N	12.90

2. 5-p-Chlorphenyl-2-pyrazolin-carbonsäure-3-äthylester

5.0 g (50 mmol) Acrylsäure-äthylester und 40 ml 0.331 M äther. p-Chlor-phenyldiazomethan (13.2 mmol) ergaben nach 20 Min. bei Raumtemp. 3.72 g blaßgelbe Kristalle, Schmp. 70-78°, die 13.2 mmol (100%) Pyrazolin enthielten (quantitat. NMR-Analyse mit TCÄ als Standard; H_C als q bei τ 5.01 als Referenzsignal). Zur Analyse wurde aus Äther/Petroläther 3 : 1 umkristallisiert; farblose Kristalle, Schmp. 79-81.5°. IR(KBr): 3315 (NH), 1694 (konj. Ester-C=O), 1532 (C=N).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ = 2.68 (s, C_6H_4), 3.52 (s, H_D), 5.01 (q, H_C), 6.64 (q, H_A), 7.15 (q, H_B) 5.69 (q, Äthyl-CH_2), 8.65 (t, Äthyl-CH_3). Die Kopplungskonstanten werden durch den p-Chlor-Substituenten gegenüber 76c nur geringfügig geändert (max. 0.2 Hz).

(A1k) 3.850 mg Subst., 8.049 mg CO_2, 1.840 mg H_2O;
2.967 mg Subst., 0.308 ml N_2 bei 25° und 717 Torr.

$C_{12}H_{13}ClN_2O_2$ (252.7)	Ber.	C	57.03	H	5.19	N	11.09
	Gef.	C	57.05	H	5.35	N	11.22

3. 5-(p-Tolyl)-2-pyrazolin-carbonsäure-3-äthylester

5.0 g (50.0 mmol) Acrylsäure-äthylester und 45 ml 0.348 M äther. p-Tolyl-diazomethan (15.7 mmol) ergaben nach 5 Min. bei Raumtemp. 4.03 g blaßgelbe Kristalle, Schmp. 58-68°, die 15.7 mmol (100%) Pyrazolin enthielten (quantitat. NMR-Analyse mit TCÄ als Standard; H_C als q bei τ 5.03 als Referenzsignal). Zur Analyse wurde aus Äther/Petroläther 3 : 1 umkristallisiert; farblose Kristallnadeln vom Schmp. 74-76°.

IR(KBr): 3330 (NH), 1685 (konj. Ester-C=O), 1565 (C=N).

^{1}H-NMR($CDCl_3$): τ = 2.83 (s, C_6H_4), 3.55 (s, H_D), 5.03 (q, H_C), 6.69 (q, H_A), 7.11 (q, H_B), 5.69 (q, Äthyl-CH_2), 8.66 (t, Äthyl-CH_3). Die Kopplungskonstanten werden durch den p-Methyl-Substituenten gegenüber 76c nicht verändert (Ausnahme: $J_{A,C}$ = 11.8 Hz).

(A5k) 3.779 mg Subst., 9.390 mg CO_2, 2.290 mg H_2O;
3.359 mg Subst., 0.383 ml N_2 bei 26° und 728 Torr.

$C_{13}H_{16}N_2O_2$ (230.3)	Ber.	C	67.80	H	7.00	N	12.17
	Gef.	C	67.81	H	6.78	N	12.47

Additionen des Diazomethans

A. 3.4-Diphenyl-1-pyrazolin (12a)

Zu 210 ml 0.60 M äther. Diazomethan (126 mmol) wurden 5.41 g (30.0 mmol) trans-Stilben gegeben und 42 Tage bei Raumtemp. im Dunkeln aufbewahrt. Nach dem Entfernen von Äther und überschüss. Diazomethan blieben 6.57 g (99%) kristallines 12a, Schmp. 64-73°. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte weniger als 4% Verunreinigungen. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äther/n-Pentan 1:1 ergab 4.70 g (71%) farblose Kristalle, Schmp. 80.5-81°.

IR(KBr): 1539 (N=N), keine NH-Bande.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): S. 15; weitere Signale: τ = 2.61-3.08 (m, C_6H_5), 6.89 (sext., H_X).

(G18) 3.866 mg Subst., 11.450 mg CO_2, 2.210 mg H_2O;
3.884 mg Subst., 0.451 ml N_2 bei 25° und 722 Torr.

$C_{15}H_{14}N_2$ (222.3)	Ber.	C	81.05	H	6.35	N	12.60
	Gef.	C	80.83	H	6.40	N	12.64

B. 3arH.7acH-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-3H-4t.7t-methano-indazol (27a)

12.5 g (133 mmol) Norbornen und 110 ml 0.568 M äther. Diazomethan ergaben nach 2 Stdn. bei Raumtemp. 5.46 g (64%) 27a, Sdp. 96-97°/9 Torr, n_D^{20} = 1.5069 (Lit. 58: Sdp. 101-101.5°/11 Torr, n_D^{20} = 1.5067).

IR(Film): 1548 (N=N), keine NH-Bande.

^{1}H-NMR($CDCl_3$): S. 18 und Tab. 6.

Kinetik und Mechanismus

A. Kinetische Methode

Alle kinetischen Versuche wurden unter trockenem Stickstoff im Dunkeln durchgeführt. Die Versuche mit monosubstituierten Butadienen, p-substituierten Styrolen und Enaminen wurden in Gegenwart des schwach basischen Polymerisationsinhibitors N-Phenyl-β-naphthylamin (Konzentration 6 g/Ltr.) ausgeführt.

1. Arbeitsweise bei großen RG-Konstanten

Die Messungen von RG-Konstanten $k_2 > 10^{-4}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ wurden nach der spektroskopischen Methode ausgeführt. Dazu verfolgte man die Extinktionsabnahme des Diazoalkan-Absorptionsmaximums im sichtbaren Spektralbereich (Tab. 1), das für Diazomethan bei 420 nm, für Phenyldiazomethan bei 488 nm und für Diphenyldiazomethan bei 525 nm liegt (jeweils in DMF). Die Messungen wurden in einem UV-Spektrophotometer der Firma Zeiss, Modell PMQ II, in 0.1-cm- bis 5-cm-Küvetten unter Lösungsmittelkompensation durchgeführt.
Die spektroskopisch gemessenen RG-Konstanten überstrichen einen Bereich von mehr als 4 Zehnerpotenzen in den k_2-Werten. Die Anfangskonzentrationen der Diazoalkane variierten je nach k_2-Wert zwischen 0.3 und 100 mmol/l.

a. Cycloadditionen mit Halbwertszeiten über 20 Min.:

Lösungen des Diazoalkans und des Dipolarophils wurden in einem Colora-Ultra-Thermostaten mit Wasserfüllung auf die Reaktionstemp. einthermostatisiert ($\pm$ 0.1°). Der Titer der Diazoalkan-Lösung wurde nach der volumetrischen Methode (S. 151) bestimmt und eine Konzentrations-/Extinktions-Eichkurve aufgenommen. Dann wurden gleiche Volumina der Diazoalkan- und Dipolarophil-Lösung schnell in einem Meßkölbchen zusammengegeben. Zur Extinktionsmessung pipettierte man die Meßproben in die Küvette des Photometers, dessen Küvettenkasten vorher auf die Reaktionstemp. thermostatisiert worden war. Normalerweise wurden 10-12 Meßpunkte bis zu einem Umsatz von 70-90 % genommen. Mit der letzten Küvettenfüllung wurde nach 10-15 Halbwertszeiten die Endextinktion der abreagierten Lösung gemessen.

b. Cycloadditionen mit Halbwertszeiten von 2-20 Min.:

Die Diazoalkan-Lösung wurde in der verschließbaren Meßküvette des Photometers auf die Reaktionstemp. einthermostatisiert. Durch schnelle Zugabe der thermostatisierten Dipolarophil-Lösung wurde die Reaktion gestartet. Die Küvette wurde darauf luftdicht verschlossen; durch kurzzeitiges Einführen in den Strahlengang verfolgte man die zeitliche Abnahme der Diazoalkan-Extinktion.

Tabelle 34 Kinetische Messungen (spektroskopische Methode) der Cycloadditionen des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans

Dipolarophil	Temp. [°C]	Solvens	[Diazoalkan] [mmol/l]	[Dipolarophil] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^3$ [l/mol · s]
1. Cycloadditionen des Diazomethans						
Äthylen	25	Äther	24.3	66.1	76%	0.111
			22.1	69.9	73%	0.109
Styrol	25	Äther	105	974	78%	0.109
			80	848	70%	0.104
	25	DMF	94	962	81%	0.445
			102	950	80%	0.445
p-Methoxy-styrol	25	DMF	69	772	75%	0.150
p-Methyl-styrol	25	DMF	100	1030	84%	0.274
p-Chlor-styrol	25	DMF	24.2	283	89%	0.997
Zimtsäure-methylester	25	DMF	22.3	63.4	74%	2.70
			19.3	63.4	70%	2.57
Crotonsäure-methylester	25	DMF	10.9	23.0	75%	6.41
Mesaconsäure-dimethylester	25	DMF	16.8	36.5	81%	52.3
			16.4	47.8	84%	51.1
Methacrylsäure-methylester	25	DMF	18.7	39.5	80%	62.9
			18.6	34.9	75%	62.5
Acrylsäure-äthylester	-51.3	DMF	87	165	77%	10.6
	-43.9		91	164	72%	20.2
	-36.8		89	163	86%	33.0
	-29.4		93	162	74%	49.8
	-20.4		93	160	79%	103

Dipolarophil	Temp. [°C]	Solvens	[Diazoalkan] [mmol/l]	[Dipolarophil] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^3$ [l/mol · s]
2. Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans						
Acrylsäureamid	40	DMF	12.1	121	72%	0.816
Fumarsäure-dinitril	40	DMF	23.2	43.7	74%	4.06
			5.6	13.8	55%	4.01
			12.0	121	85%	4.00
Acrylnitril	40	DMF	6.1	60.2	80%	4.92
			5.9	65.0	71%	4.56
Acrylsäure-äthylester	15	DMF	9.7	96.8	64%	1.65
	25		7.3	80.6	71%	3.22
	35		5.8	71.1	82%	6.01
	40		4.16	45.0	76%	8.06
	40		4.05	44.3	75%	8.18
Acrylsäure-methylester	40	DMF	4.46	45.0	76%	8.31
Propiolsäure-äthylester	40	DMF	2.10	30.9	80%	10.2
Fumarsäure-diäthylester	40	DMF	1.49	17.6	87%	24.8
			1.48	17.0	78%	24.6
Acrylsäure-phenylester	40	DMF	2.32	7.92	69%	28.0
			2.27	5.97	68%	27.6
Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester	40	DMF	1.97	4.56	76%	77.7
			2.01	19.6	93%	75.1
Maleinsäure-anhydrid	40	DMF	1.74	5.86	76%	79.2
			1.71	5.27	77%	78.3
Tetracyan-äthylen	40	Acetonitril	0.400	2.06	85%	540
			0.367	0.758	58%	540
			0.324	0.826	70%	510
	40	DMF	0.407	0.414	68%	2 000
			0.368	1.77	89%	1 800
	40	Cyclohexan	0.440	1.02	82%	2 600
			0.493	0.994	85%	2 400

Tabelle 35 Kinetische Messungen (spektroskopische Methode) der Cycloadditionen des Phenyldiazomethans und seiner kernsubstituierten Derivate an Acrylsäure-äthylester

$R-C_6H_4-CHN_2$ R =	Temp. [°C]	Solvens	$[R-C_6H_4-CHN_2]$ [mmol/l]	[Acrylester] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^3$ [l/mol · s]
H	14.6	DMF	7.4	11.0	78%	65.4
	14.6		7.4	11.0	83%	66.7
	19.3		7.4	11.0	77%	90.5
	25.5		7.3	11.0	77%	129
	30.6		7.3	11.0	75%	165
	37.1		7.3	11.0	74%	233
	25	Cyclohexan	5.3	10.0	75%	41.4
			5.4	10.0	75%	41.5
	25	Tetrachlorkohlenstoff	5.9	10.3	76%	37.6
			5.8	10.4	66%	38.3
	25	Benzol	6.6	11.3	76%	64.7
			6.5	11.3	78%	63.8
	25	1.4-Dioxan	5.7	11.4	78%	61.8
			5.7	11.4	82%	60.6
	25	Essigsäureäthylester	5.9	10.6	76%	49.8
			5.8	10.6	77%	50.1
	25	Pyridin	6.1	10.5	76%	99.5
			6.0	10.5	74%	98.7
	25	Benzonitril	5.9	10.8	74%	111
			5.9	10.8	76%	107
	25	Acetonitril	5.1	10.4	77%	100
			5.1	10.4	77%	99.4
	25	n-Butanol	4.5	10.0	78%	231
			4.6	10.0	75%	233

$R-C_6H_4-CHN_2$ R =	Temp. [°C]	Solvens	$[R-C_6H_4-CHN_2]$ [mmol/l]	[Acrylester] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^3$ [l/mol · s]
H	25	N-Methyl-formamid	6.2	9.80	77%	207
			6.2	9.80	76%	202
	25	Methanol	6.1	10.8	76%	221
			6.1	10.8	76%	221
p-NO_2	25	Benzol	0.416	5.75	71%	39.1
			0.415	5.75	70%	39.1
p-CN	25	DMF	37.9	56.4	79%	12.6
			37.6	56.4	80%	12.5
m-Cl	25	DMF	5.7	9.73	75%	60.0
			5.7	8.97	74%	59.6
p-Cl	25	DMF	5.7	7.82	74%	78.1
			5.8	10.8	75%	81.7
m-CH_3	25	DMF	6.1	9.14	76%	146
			6.0	9.80	77%	139
p-CH_3	25	DMF	6.3	11.3	81%	227
			6.3	12.9	82%	217
p-OCH_3	25	DMF	6.1	10.0	76%	472
			5.7	8.31	76%	454
p-$N(CH_3)_2$	25	DMF	4.41	8.04	85%	1190
			2.80	5.92	83%	1250

Die Cycloaddition des Diazomethans an Acrylsäure-äthylester verlief bei 25^0 so rasch, daß eine spektroskopische Verfolgung unmöglich war. Bei -20.4^0 und Anfangskonzentrationen $[CH_2N_2]_0$ = 93 mmol/l und $[\text{Acrylsäureester}]_0$ = 160 mmol/l waren 50% Umsatz bereits nach 48 s erreicht. Man bestimmte daher die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zwischen -51.3^0 und -20.4^0 und extrapolierte aus den daraus berechneten Aktivierungsparametern den k_2-Wert bei 25^0.
Das UV-Spektrophotometer (Zeiss, PMQ II) wurde mit einem zwischen Monochromatorteil und Empfängerteil eingeschobenen, thermostatisierbaren und belüftbaren Zusatzküvettenkasten (Abb. 23) versehen.

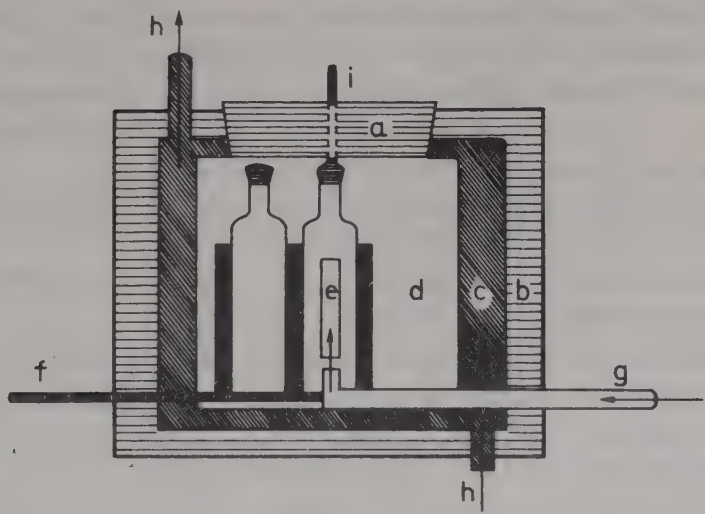


Abb. 23 Zusatzküvettenkasten für spektroskopische Tieftemp.-Messungen;
a Styropordeckel, b Styropormantel, c Kühlmantel, durchströmt, d Küvettenraum, e Strahlungsdurchlaßschlitz, f Schieber der Küvettenhalterung, g Stickstoff-Zuleitungsrohr, h Zufluß und Abfluß der Kühlflüssigkeit, i langstieliger Stopfen der Meßküvette

3 ml einer 0.16 M Diazomethan-Lösung in DMF wurden bei 25^0 in die im Zusatzküvettenkasten befindliche, verschließbare 1-cm-Meßküvette gegeben. Dann wurde ein

mäßiger Strom trockenen Stickstoffs durch den Küvettenraum geleitet, um das Beschlagen der Küvetten bei tiefer Temp. zu verhindern. Der Küvettenraum wurde mit dem Styropordeckel verschlossen und der Kryostat eingeschaltet. Der an den Empfängerteil des Photometers fest angebaute (nicht verwendete) Normal-Küvettenkasten wurde mit dem Wasserthermostaten auf ca. 25^0 gegenthermostatisiert, um den Empfänger vor Kälteeinwirkung zu schützen. Etwa 10 Min., nachdem der Kryostat seine konstante Endtemp. ($\pm$ 0.1^0) erreicht hatte, wurde Temp.-Konstanz in der Küvette festgestellt (Temp.-Messung siehe unten). Entscheidend für das Erreichen einer konstanten Temperatur ist, daß der Stickstoffstrom durch den Küvettenkasten konstant und mäßig ist und die Durchflußgeschwindigkeit der Kühlflüssigkeit unverändert bleibt. Nachdem man sich durch Einführen der Vergleichsküvette in den Strahlengang vergewissert hatte, daß die Küvetten unbeschlagen sind (Extinktion unverändert Null), bestimmte man die Extinktion der Diazomethan-Lösung. Die Meßküvette wurde geöffnet und mit einer auf -30^0 gekühlten Gaschromatographiespritze (Terumo Micro Syringe MS 50) 50 μl reiner Acrylsäureester eingespritzt [a]. Zur vollständigen Durchmischung rührte man mit der Spritzennadel noch einige s durch. Die Meßküvette wurde wieder verschlossen; durch kurzzeitiges Einführen in den Strahlengang verfolgte man die zeitliche Abnahme der Diazomethan-Extinktion.

Direkt nach Beendigung der Messungen wurde ein vorher mit dem Tieftemp.-Eichthermometer (0.2^0-Skaleneinteilung) geeichter 130Ω-Thermofühler in die Reaktionslösung eingeführt und der Minimalausschlag des Voltmeters (12 Skalenteile = 1.0^0C) abgelesen. Ein Kontrollversuch, bei dem das Thermoelement während der gesamten Reaktionszeit in die Reaktionslösung eintauchte, zeigte, daß beim Einspritzen des Acrylsäureesters eine kurzzeitige Temp.-Erhöhung von maximal $+0.6^0$ auftrat; der daraus resultierende Fehler von ca. +10 % in den k_2-Werten wurde nicht korrigiert.

Die Volumenkontraktion, welche die Diazomethan-Lösung beim Abkühlen auf die Reaktionstemp. erfuhr, bestimmte man durch Zusatzversuche. Eine 100-ml-Probe der Diazomethan-Lösung wurde in einem luftdicht verschlossenen Meßzylinder (1-ml-Graduierung) mit dem Kryostaten auf die jeweilige Reaktionstemp. abgekühlt und die Abnahme des Volumens notiert. Das Gewicht der 50 μl-Probe Acrylsäureester wurde

---

a) Der durch den Küvettenraum geleitete Stickstoffstrom verhindert das Eindringen von Luftfeuchtigkeit.

ausgewogen. Auf diese Weise erhielt man Ausgangskonzentrationen, die mit einem Fehler von < 2% behaftet waren.

Bei der Reaktion des instabilen Bis-(p-dimethylaminophenyl)-diazomethans mit Norbornen fiel während der Reaktionszeit das durch Eigenzerfall des Diazoalkans entstandene Azin als feinkörniger Niederschlag aus, der die Messung der Diazoalkan-Extinktion unmöglich machte. Man ließ daher die Meßproben schnell durch ein kleines Filter direkt in die im Photometer befindliche Meßküvette einfließen und las die Extinktion ab.

2. Arbeitsweise bei kleinen RG-Konstanten

Die Messungen von RG-Konstanten $k_2 < 10^{-4}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ wurden nach der volumetrischen Methode durchgeführt, bei der man die Abnahme des Diazoalkans anhand des bei der sauren Zersetzung freigesetzten Stickstoffs verfolgt (vgl. Lit. 179). Die Anfangskonzentrationen der Diazoalkane wurden bei 30-140 mmol/l gewählt; die Dipolarophil-Konzentrationen waren stets etwa 10mal größer.

100 ml Diazoalkan-Lösung und 50 ml Dipolarophil-Lösung wurden in einem Colora-Ultra-Thermostaten mit Wasserfüllung auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert ($\pm$ 0.1°). 5 ml der Diazoalkan-Lösung wurden mit einer Inaltera-Supra-Meßspitze entnommen und in den auf 20.0 $\pm$ 0.1° thermostatisierten Zersetzungskolben (Abb. 24) eingespritzt, der 15 ml einer 2.0 M Lösung von Trichloressigsäure in Äthylenglykol-monomethyläther (Merck, p.a.) enthielt. Elektronenarme Diazoalkane werden durch 2.0 M Trichloressigsäure zu langsam zersetzt. Eine ausrechend schnelle Zersetzung wurde beim Diazoessigsäureester mit 6.0 M wäßriger Schwefelsäure erzielt. Beim Bis-(p-nitrophenyl)-diazomethan bewährte sich 3.4 M Trichloressigsäure in Äthylenglykol-monomethyläther.

ten 25-ml-Gasbürette mit Mantel für die Durchfluß-Thermostatisierung aufgefangen. Durch 5min., kräftiges Schütteln des Zersetzungskolbens wurde der Stickstoff ausgetrieben, bis das Gasvolumen in der Bürette konstant blieb. Das Gasvolumen wurde auf Normalbedingungen reduziert und der Diazoalkan-Titer berechnet. 50 ml der Diazoalkan-Lösung wurden nun in einen Meßkolben gegeben und durch Zugabe von 20 ml Dipolarophil-Lösung die Reaktion gestartet. In geeigneten Zeitabständen bestimmte man den Diazoalkan-Stickstoff wie oben. Dabei wurde vor jeder Probeentnahme der Stickstoff aus der Diazoalkan- und Pyrazolin-Thermolyse durch 2min., kräftiges Schütteln des

Tabelle 36 Kinetische Messungen der Cycloadditionen von Diazoalkanen an Alkene und Alkine; volumetrische Methode

Dipolarophil	Temp. [°C]	Solvens	[Diazoalkan] [mmol/l]	[Dipolarophil] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol·s]
1. Cycloadditionen des Diazomethans						
Cyclohexen	25	DMF	128	1340	48 %	0.004
Butyl-vinyläther	25	DMF	123	1640	56 %	0.011
1-Hexin	25	DMF	119	1760	73 %	0.140
Cyclopenten	25	DMF	137	1290	76 %	0.274
1-Hexen	25	DMF	138	1560	83 %	0.44
trans-Stilben	25	DMF	48	511	75 %	0.99
			51	548	72 %	1.04
Phenylacetylen	25	DMF	74	877	71 %	2.73
Norbornen	15	DMF	50	503	71 %	9.7
	25		55	562	79 %	21.7
	35		34.3	349	85 %	46.1
trans-1-Phenyl-butadien	15	DMF	61	697	75 %	9.20
	25		67	703	82 %	21.0
	40		26.9	253	83 %	68.1
1-Methoxy-butadien (41 % cis+ 59 % trans)	25	DMF	100	341	66 %	1.34
			102	348	67 %	1.34
trans-Piperylen	25	DMF	51	540	67 %	2.45
			47	550	70 %	2.42
	35	DMF	54	580	72 %	6.29
			47	575	68 %	6.13
Butadien	25	DMF	54	501	88 %	21.9
			33.5	501	86 %	21.0
trans-β-Isopropyl-styrol	25	DMF	76	727	69 %	0.29
			77	727	71 %	0.30

Dipolarophil	Temp. [°C]	Solvens	[Diazoalkan] [mmol/l]	[Dipolarophil] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]
2. Cycloadditionen des Diphenyldiazomethans						
Cyclopenten	40	DMF	129	1300	72 %	0.045
			128	1300	59 %	0.044
1-Hexen	40	DMF	129	1580	75 %	0.06
1-Hexin	40	DMF	129	1620	77 %	0.09
1.1-Diphenyl-äthylen	40	DMF	81	855	74 %	0.11
trans-1-Diäthyl-amino-butadien	40	DMF	72	703	42 %	0.0
			71	703	48 %	0.0
1-Methoxy-butadien (41 %cis + 59 %trans)	40	DMF	69	808	74 %	0.08
			71	808	75 %	0.08
trans-Piperylen	40	DMF	92	880	69 %	0.10
			94	880	68 %	0.10
cis-Piperylen	40	DMF	73	683	83 %	0.40
			69	683	81 %	0.39
Butadien	40	DMF	39.1	379	63 %	0.77
			39.0	379	53 %	0.80
	25		87	814	76 %	0.22
			63	670	67 %	0.24
1-Acetoxy-butadien (35 %cis + 65 %trans)	40	DMF	57	617	76 %	0.43
			55	617	82 %	0.46
trans-1-Phenyl-butadien	25	DMF	70	693	63 %	0.15
	25		61	612	57 %	0.15
	35		66	615	70 %	0.37
	50		65	712	64 %	1.34
Isopren	40	DMF	87	823	83 %	0.28
			90	825	78 %	0.29
2-Phenyl-butadien	40	DMF	50	234	64 %	0.71
2-Methoxy-butadien	40	DMF	78	550	70 %	0.76
			46	550	70 %	0.76
Chloropren	40	DMF	64	942	78 %	2.23
			71	942	83 %	2.21
Norbornen	35	DMF	72	706	77 %	2.55
	40		74	760	59 %	3.83
	45		68	688	67 %	5.75
	50		71	754	71 %	8.06
	55		73	704	73 %	11.3

Tabelle 37 Kinetische Messungen der Cycloadditionen von Aryldiazomethanen an Norbornen; volumetrische Methode

kernsubst. Diazoalkan	Temp. [°C]	Solvens	[Diazoalkan] [mmol/l]	[Norbornen] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol·s]
1. Cycloadditionen kernsubstituierter Phenyldiazomethane $R-C_6H_4-CHN_2$						
R =						
H	15	DMF	84	786	63 %	3.90
	25		50	534	57 %	8.85
	25		78	815	75 %	9.02
	30		48	518	76 %	13.7
	35		52	505	81 %	21.8
	25	Cyclohexan	67	697	64 %	9.96
			63	726	78 %	9.08
	25	Tetrachlor-kohlenstoff	58	700	63 %	7.24
			57	685	65 %	6.97
	25	Benzol	70	768	73 %	8.55
			71	767	72 %	8.12
	25	1.4-Dioxan	72	756	64 %	7.71
			69	710	72 %	7.96
	25	Essigsäure-äthylester	51	737	62 %	6.34
			65	743	74 %	6.60
	25	Pyridin	75	694	60 %	8.46
			74	688	74 %	8.22
	25	Benzonitril	73	695	71 %	10.1
			71	700	70 %	10.1
	25	Acetonitril	69	695	60 %	8.16
			70	686	59 %	8.60
	25	n-Butanol	72	742	76 %	10.6
			68	721	79 %	10.8
	25	N-Methyl-formamid	68	709	78 %	11.6
			73	684	77 %	11.9
	25	Methanol	62	735	82 %	9.29
			63	749	79 %	9.37
p-NO_2	25	Benzol	66	776	81 %	2.59
			71	776	78 %	2.51
p-CN	25	DMF	57	624	77 %	3.34
			60	598	50 %	3.45
m-Cl	25	DMF	40	566	70 %	6.97
			52	535	61 %	7.04
p-Cl	25	DMF	59	613	75 %	8.61
			58	610	76 %	8.53

kernsubst. Diazoalkan	Temp. [°C]	Solvens	[Diazoalkan] [mmol/l]	[Norbornen] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol·s]
m-CH_3	25	DMF	50	508	70 %	9.39
			49	496	72 %	9.44
p-CH_3	25	DMF	42	512	71 %	12.8
			39	497	73 %	12.3
p-OCH_3	25	DMF	28	247	73 %	19.2
			28	282	75 %	19.3
p-$N(CH_3)_2$ a)	25	DMF	6.8	108	68 %	48.3 a)
			4.2	98	75 %	48.0 a)
2. Cycloadditionen p,p'-disubstituierter Diphenyldiazomethane				$R\text{-}C_6H_4 > CN_2$ / $R'\text{-}C_6H_4$		
R = NO_2, R' = NO_2	25	DMF	38	452	79 %	0.40
			34	452	80 %	0.41
NO_2 H	25	DMF	127	713	85 %	0.61
			125	713	82 %	0.61
Cl Cl	25	DMF	112	1210	67 %	1.43
			85	1060	71 %	1.41
Cl H	25	DMF	71	753	80 %	1.31
			70	767	76 %	1.25
OCH_3 H	25	DMF	117	1200	62 %	1.68
			116	1190	54 %	1.68
OCH_3 OCH_3	25	DMF	94	996	61 %	3.00
			106	995	68 %	2.86
$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$ a)	25	Cyclohexan	3.5	69.9	80 %	2.76 a)
			3.7	69.9	80 %	2.73 a)

a) spektroskopische Methode

Tabelle 38 Weitere kinetische Messungen nach der volumetrischen Methode

Reaktion	Temp. [°C]	[Diazoalkan] [mmol/l]	[Dipolarophil] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol·s]
Diazoessigester + Acrylsäure-äthylester a)	40	53	499	75 %	25.9 a)
Diazoessigester + Norbornen	40	117	1260	77 %	0.363
Phenyldiazomethan + Cyclopenten	25	124	1300	79 %	0.166

a) spektroskopische Methode

Tabelle 39 Volumetrische Verfolgung der Thermolyse der Diazoalkane

Diazoalkan	Temp. [°C]	Solvens	[Diazoalkan] [mmol/l]		$k_1 \cdot 10^7$ [s^{-1}]
Diazomethan	25	DMF	33.4	49%	3.9
			134	56%	3.6
Diazoessigester	40	DMF	130	< 2%	< 0.05
kernsubstituierte Phenyldiazomethane $R-C_6H_4-CHN_2$					
R = H	25	DMF	69	54%	7.1
	40		95	75%	30
	25	Cyclohexan	78	59%	4.4
	25	Tetrachlorkohlenstoff	58	74%	15
	25	Benzol	79	55%	5.6
	25	1.4-Dioxan	91	65%	5.0
	25	Essigsäure-äthylester	74	57%	5.2
	25	Pyridin	91	56%	6.6
	25	Benzonitril	91	77%	8.6
	25	Acetonitril	85	62%	7.2
	25	n-Butanol	68	75%	22
	25	N-Methyl-formamid	62	67%	6.0
	25	Methanol	66	82%	36
p-NO_2	25	Benzol	72	8%	0.36
p-CN	25	DMF	77	26%	1.4
m-Cl	25	DMF	69	57%	5.6
p-Cl	25	DMF	66	54%	6.0
m-CH_3	25	DMF	76	51%	6.5
p-CH_3	25	DMF	76	62%	11
p-OCH_3	25	DMF	84	73%	27
p-$N(CH_3)_2$ a)	25	DMF	2.2	62%	40 a)
p,p'-disubstituierte Diphenyldiazomethane $\begin{matrix} R-C_6H_4 \\ R'-C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CN_2$					
R = H, R' = H	25	DMF	79	14%	1.1
	40		132	65%	8.1
	40		131	55%	8.0
NO_2 NO_2	25	DMF	36	11%	0.34
NO_2 H	25	DMF	121	19%	1.9
Cl Cl	25	DMF	73	20%	1.6
Cl H	25	DMF	68	35%	1.3
OCH_3 H	25	DMF	111	58%	5.2
OCH_3 OCH_3	25	DMF	89	72%	9.2
$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$ a)	25	Cyclohexan	3.5	55%	19 a)

a) spektroskopische Methode

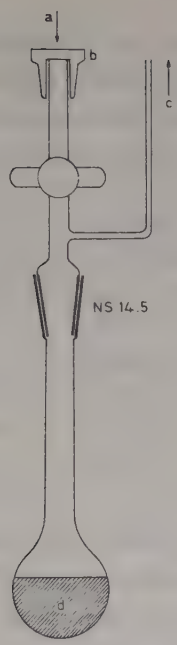


Abb. 24 Zersetzungskolben für die saure Zersetzung von Diazoalkanen (nach Lit. 379);
a Injektion durch Gummikappe b;
c Stickstoffableitungsrohr zur Gasbürette;
d Zersetzungslösung

Reaktionskolbens bei gelegentlichem Lüften des Schliffstopfens entfernt. Normalerweise wurden 8-12 Meßpunkte bis zum Umsatz von 70-80 % genommen.
Die Bestimmung des Volumenendwerts an der abreagierten Reaktionslösung erübrigt sich normalerweise, da der Endwert dem Volumen der eingespritzten Reaktionsproben (5.00 ml) entsprechen muß. Nur bei kinetischen Versuchen mit niedrigsiedenden Dipolarophilen (Sdp. < 75^0) und flüchtigen Lösungsmitteln (Sdp. < 100^0) wurden höhere Endwerte (5.2-6.1 ml) gemessen.

3. Titrationsmethode

Die Methode besitzt keine Vorteile vor der spektroskopischen Methode; sie wurde versuchsweise für die Messung der schnellen Cycloaddition des Diazomethans an Butadien-1-carbonsäure-methylester verwendet.
Eine ca. 0.05 M Lösung von Diazomethan in DMF wurde auf 25^0 thermostatisiert. Zur Bestimmung des genauen Titers wurde eine 10-ml-Probe mit 10 ml 0.1 M Benzoesäure in DMF versetzt. Nach dem Verschwinden der gelben Diazomethan-Farbe wurden 25 ml Wasser und 5 Tropfen Bromthymolblau zugesetzt und die nicht veresterte Benzoesäure mit 0.1 N NaOH zurücktitriert. Zur Messung wurden 100 ml der Diazomethan-Lösung

und 40 ml einer 0.18 M Lösung des Dipolarophils in einem Meßkolben zusammengegeben. Nach je 2 Min. wurde der Reaktionslösung eine 10-ml-Probe entnommen und mit 5 ml der 0.1 M Benzoesäure-Lösung zersetzt. Bei 8-10 so behandelten Proben titrierte man die überschüss. Benzoesäure wie oben mit Natronlauge zurück und bestimmte so die zeitliche Abnahme des Diazomethan-Titers.

Konzentrationen und RG-Konstanten (bei 25^0 in DMF):

[Diazomethan] [mmol/l]	[Dipolarophil] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^3$ [l/mol · s]
32.5	50.6	71%	28.0
34.2	50.0	65%	25.7

Der Fehler der k_2-Werte wird auf +10-50% geschätzt; es ist anzunehmen, daß durch die konkurrierende Zweitaddition des Diazomethans eine zu hohe Reaktivität des Butadien-carbonsäureesters vorgetäuscht wird (siehe S. 70).

4. Arbeitsweise bei der Umsetzung von Diazomethan mit Enaminen

Die kinetischen Messungen wurden nach der Infrarot-Methode vorgenommen, bei der man die Extinktionsabnahme der Diazomethan-Absorption bei 2074 cm^{-1} verfolgte. Die Messungen wurden in einem IR-Spektrophotometer der Firma Perkin-Elmer, Modell 125, in der 0.2 mm-Fixküvette (NaCl-Fenster) mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang durchgeführt. Die optimale Konzentration mit ca. 40% Durchlässigkeit lag bei 36 mmol/l.
10 ml einer 0.2 M Lösung von Diazomethan in DMF und 10 ml einer 2 M Lösung des Enamins in DMF, beide auf 25^0 thermostatisiert, wurden in einem Schlenk-Kolben zusammengegeben. Zur Konzentrationsbestimmung pipettierte man unter Stickstoff 1-ml-Proben ab, verdünnte mit 3 ml Solvens und spritzte in die Meßküvette ein.

Da Diazomethan-Lösungen im Kontakt mit der Natriumchlorid-Oberfläche der Küvette mit erhöhter Geschwindigkeit zerfallen (Titerabnahme etwa 1%/Min.) wurden die Extinktionsmessungen stets rasch durchgeführt. Bei Meßzeiten von 30-40 s waren Fehler aus dem beschleunigten Diazomethan-Zerfall während der Extinktionsmessung zu vernachlässigen.

Die kinetischen Ergebnisse waren nur bei sorgfältigem Ausschluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit reproduzierbar. Beim Arbeiten am Tageslicht unter Zutritt von Luft wurden RG-Konstanten gemessen, die 2-4mal größer waren als die unter trockenem Stickstoff im Dunkeln gemessenen.

Tabelle 40 Kinetische Messungen der Reaktionen des Diazomethans mit Enaminen in DMF bei 25^0; Infrarot-Methode

Dipolarophil	[Diazomethan] [mmol/l]	[Enamin] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^7$ [l/mol·s]
trans-1-Dimethylamino-butadien	66	939	83%	6
	66	939	82%	6
trans-β-Pyrrolidino-styrol	85	1100	70%	3
	94	948	75%	4
N-Methyl-allenimin	91	1050	70%	4
	91	1050	70%	4

Der Fehler der k_2-Werte beträgt mindestens ± 30%; die Signifikanz der k_2-Werte ist erst dann zu beurteilen, wenn es gelingt, die bisher unbekannten Produkte aus Diazomethan und Enaminen zu fassen.

5. Arbeitsweise bei der Cycloaddition von Diazomethan an Äthylen

Vorversuche zeigten, daß die Sättigungskonzentration von Äthylen in DMF bei 25^0 (< 10 mmol/l) für den kinetischen Versuch zu gering ist. Die Sättigungskonzentration in Äther (ca. 70 mmol/l) erwies sich dagegen als ausreichend hoch; die kinetischen Versuche wurden daher mit äther. Lösungen durchgeführt.

a. Bestimmung der Äthylen-Konzentration

Die Konzentration der äther. Äthylen-Lösung wurde mit geringen Abwandlungen nach einer von Christl (Lit. 162) beschriebenen Methode bestimmt: Äthylen wurde zu Äthylenbromid bromiert, das der quantitat. Gaschromatographie mit 1.1.2.2-Tetrachloräthan (TCÄ) als Standard unterworfen wurde.
Trockenes Äthylen wurde bei 21^0 in 80 ml Äther in einem geeichten, starkwandigen 100-ml-Schlenk-Kolben eingeleitet. Nach erreichter Sättigung wurden 10 ml der Lösung

durch einen geringen Äthylen-Überdruck in eine 10-ml-Meßpipette gedrückt. In einem Zweischenkelkolben legte man in einem Schenkel 0.5 ml (10 mmol) Brom vor, im anderen 200 mg TCÄ in 10 ml eiskaltem Äther. Die Analysenprobe wurde langsam und ohne Turbulenz in den mit Äther gefüllten Schenkel eingefüllt, der Kolben verschlossen und 3 Min. geschüttelt. 3 Proben wurden im Gaschromatographen, Modell 116 E von Perkin-Elmer, analysiert (Silikonöl XE 60, 6 m, 100^0, 2.5 atm. H_2; Retentionszeiten: Äther + Brom 0.2-2.3 Min. (3 Peaks), Äthylenbromid 3.3 Min., TCÄ 9.0 Min.). Bei jeweils 2 dieser Analysen für jeden kinetischen Versuch erhielt man Äthylenbromid-Konzentrationen, die sich um etwa 11% voneinander unterschieden. Vor und nach jeder Analyse bestimmte man mit künstlichen Eichgemischen den Flächenfaktor (f = 0.891-0.909).

b. Kinetische Messungen

Die nach der Entnahme der Analysenproben im Schlenk-Kolben verbliebene Äthylen-Lösung (55 ml) wurde bei 5^0 mit 5.0 ml einer ebenfalls auf 5^0 gekühlten, 0.260 M äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Der Kolben wurde verschlossen, wobei man über das Gaseinleitungsrohr eine stramm sitzende Gummikappe schob. Durch Einbringen in ein 25^0-Bad wurde die Reaktion gestartet.
Zur Entnahme der Meßproben durchstach man die Gummimembran mit der 18 cm langen Kanüle der Injektionsspritze und führte die Nadel durch den geöffneten Hahn des Gaseinleitungsrohres in die Reaktionslösung ein. Durch den Überdruck im Reaktionsgefäß wurde die Analysenprobe in die Spritze eingedrückt. Nach dem Herausziehen der Nadel wurde der Hahn des Gaseinleitungsansatzes wieder geschlossen. Der Diazomethan-Titer wurde dann UV-spektroskopisch in der 1 ml-Küvette bestimmt.

Konzentrationen und RG-Konstanten (bei 25^0 in Äther):

[Diazomethan] [mmol/l]	[Äthylen] [mmol/l]	bis Umsatz	$k_2 \cdot 10^5$ [l/mol · s]
24.3	66.1	76%	10.9
22.1	69.9	73%	10.4

B. Auswertung der kinetischen Messungen

1. Bestimmung der RG-Konstanten

Die Konzentrations-Zeit-Daten wurden nach pseudoerster Ordnung ausgewertet, wenn das Verhältnis [Dipolarophil] : [Diazoalkan] wenigstens 10 : 1 betrug; bei geringeren Konzentrationsverhältnissen wurde die Berechnung der k-Werte nach 2. Ordnung vorgenommen. Die Meßdaten der Diazoalkan-Thermolysen wurden nach 1. Ordnung ausgewertet.

Die RG-Konstanten ergaben sich aus den folgenden Gleichungen:

$$k_{1\psi} \cdot t \text{ bzw. } k_1 \cdot t = 2.3026 \cdot \log \frac{A_0}{A_0 - x}$$

$$k_2 \cdot t = \frac{2.3026}{B_0 - A_0} \cdot \log \frac{A_0 (B_0 - x)}{B_0 (A_0 - x)}$$

und, wenn $A_0 = B_0$:

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{A_0 - x} - \frac{1}{A_0}$$

Dabei sind A_0 und B_0 die Anfangskonzentrationen von Diazoalkan und Dipolarophil, x der Umsatz und k_1, $k_{1\psi}$ und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten 1., pseudoerster und 2. Ordnung.

Bei Umsetzungen mit reaktionsträgen Dipolarophilen besaßen Cycloaddition und Diazoalkan-Thermolyse vergleichbare Geschwindigkeit. Dipolarophil und Diazoalkan wurden hier 10 : 1 eingesetzt. Vom experimentellen k-Wert 1. Ordnung wurde der k_1-Wert der Thermolyse subtrahiert. Man erhielt so die RG-Konstante pseudoerster Ordnung für die Cycloaddition. Die Division durch die Dipolarophil-Konzentration bei halbem Umsatz ergab den k_2-Wert der Cycloaddition:

$$k_2(\text{Cycloaddition}) = k_{1\psi}\ (\text{Cycloaddition})/[B_{1/2}]$$

An einigen repräsentativen Beispielen sei die Berechnung der RG-Konstanten illustriert.

a. Thermolyse von Diazomethan in DMF bei 25°

Meßmethode: volumetrisch;

Anfangskonzentration des Diazomethans: 0.134 mol/l.

Meßwerte (bei Entnahme von 5 ccm-Proben der Reaktionslösung):

t [Min.]	V [ml]	V-5.00 [ml]	p-13.5 [Torr]	$V_{red} = A_o - x$ [ml]	$\frac{A_o}{A_o - x}$	$2.3026 \cdot \log \frac{A_o}{A_o - x}$
0	22.60	17.60	695	$15.00 = A_o$	1.000	0.000
2 732	21.47	16.47	707.5	14.29 (5.4 %)	1.050	0.049
5 365	20.55	15.55	705.5	13.45	1.115	0.109
8 165	19.67	14.67	697.5	12.54	1.196	0.179
11 590	18.57	13.57	700	11.65	1.288	0.253
14 488	17.81	12.81	703	11.04	1.359	0.307
18 826	16.36	11.36	715	9.96	1.506	0.409
22 931	15.15	10.15	717	8.92	1.682	0.520
27 045	14.47	9.47	715	8.30	1.807	0.592
31 789	13.58	8.58	718	7.55	1.987	0.687
37 355	12.55	7.55	713	6.60 (56 %)	2.273	0.821

Die Meßwerttab. enthält folgende Korrekturglieder:

13.5 Torr = Wasserdampfdruck über gesättigter Kochsalzlösung bei 20^0

5.00 ml = Volumenendwert der abreagierten Probe

Die Reduktion der gemessenen Stickstoffvolumina V-5.00 auf Normalbedingungen ergibt $V_{red.}$. Ändert sich der Druck innerhalb der Meßzeit nur wenig ($\Delta p \leq 10$ Torr), so kann statt $V_{red.}$ auch das gemessene Volumen V-5.00 in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt werden.

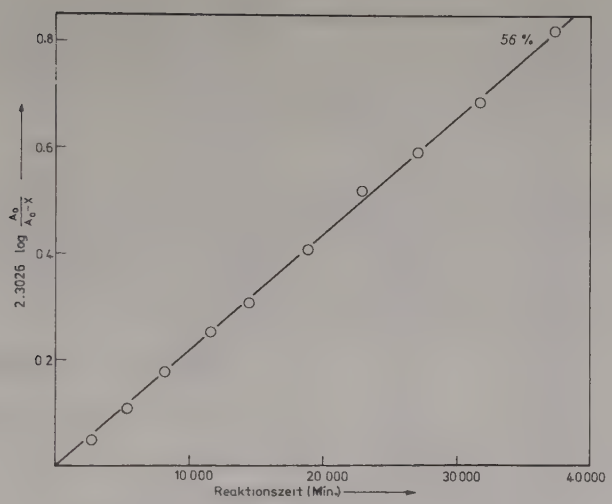


Abb. 25 Messung der Thermolyse von Diazomethan in DMF bei 25^0; die Prozentzahl gibt die Grenze der Umsatzmessung an

Aus der Steigung der Geraden ermittelt man $k_1 = 3.6 \cdot 10^{-7}\, l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

b. Cycloaddition des Diazomethans an Cyclopenten in DMF bei 25^0

Meßmethode: volumetrisch

Anfangskonzentrationen: $[CH_2N_2]_0 = 0.137$ mol/l,

$[\text{Cyclopenten}]_0 = 1.29$ mol/l.

Auswertung nach pseudoerster Ordnung.

Meßwerte (bei Entnahme von 5 ml-Proben der Reaktionslösung):

t [Min.]	V [ml]	V-5.92 [ml]	$\frac{A_o}{A_o-x}$	$2.3026 \cdot \log \frac{A_o}{A_o-x}$
0	25.35	19.43 = A_o	1.000	0.000
55	25.05	19.13	1.016	0.016
660	22.61	16.69	1.164	0.152
1 375	20.10	14.18	1.370	0.315
1 832	18.54	12.62	1.540	0.432
2 663	16.29	10.37	1.874	0.628
3 235	14.90	8.98	2.164	0.772
4 082	13.60	7.68	2.530	0.928
4 746	12.35	6.43	3.022	1.106
5 629	11.48	5.56	3.495	1.251
6 197	10.60	4.68 (76 %)	4.152	1.424

V ist das an der Gasbürette abgelesene Volumen. Der Volumenendwert der abreagierten Reaktionslösung beträgt 5.92 ml für die 5 ml-Meßprobe. V-5.92 ist das Volumen des Diazoalkan-Stickstoffs; es wurde ohne Reduktion auf Normalbedingungen in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt, da der barometrische Druck innerhalb der Meßzeit keine wesentlichen Schwankungen zeigte.

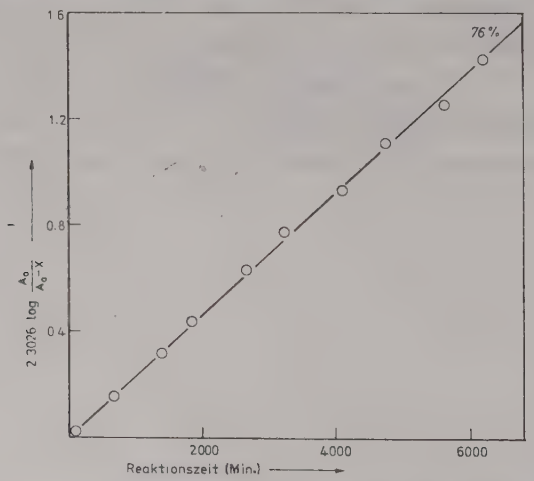


Abb. 26 Bestimmung der RG-Konstanten für die Cycloaddition von Diazomethan an Cyclopenten in DMF bei 25°

Aus der Steigung der Geraden ermittelt man: $k_{1\psi} = 3.76 \cdot 10^{-6} \cdot s^{-1}$. Der k_2-Wert der Cycloaddition berechnet sich daraus wie folgt: $k_{1\psi}$ (Cycloaddition) = $3.76 \cdot 10^{-6} - 0.36 \cdot 10^{-6} = 3.40 \cdot 10^{-6} \cdot s^{-1}$; k_2(Cycloaddition) = $3.40 \cdot 10^{-6} : 1.24 = 2.74 \cdot 10^{-6}$ l · $mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

c. Cycloaddition von Diazomethan an Methacrylsäure-methylester in DMF bei 25^0

Meßmethode: Extinktionsmessung bei 420 nm in der 5 ml-Küvette;

Anfangskonzentrationen: $[CH_2N_2]_0$ = 18.6 mmol/l,

$[\text{Methacrylsäureester}]_0$ = 34.9 mmol/l;

Auswertung nach 2. Ordnung.

t [s]	$E-0.002=A_0-x$	x	B_0-x	$\frac{A_0(B_0-x)}{B_0(A_0-x)}$	$\frac{2.3026}{B_0-A_0} \cdot \log \frac{A_0(B_0-x)}{B_0(A_0-x)}$
0	$0.730=A_0$	0.000	$1.374=B_0$	1.000	0.0
60	0.632	0.098	1.276	1.073	4.3
120	0.562	0.168	1.206	1.140	8.0
180	0.503	0.227	1.147	1.212	11.8
240	0.453	0.277	1.097	1.287	15.5
300	0.408	0.322	1.052	1.370	19.3
370	0.364	0.366	1.008	1.471	23.7
450	0.324	0.406	0.968	1.587	28.3
540	0.283	0.447	0.927	1.740	34.0
640	0.245	0.485	0.889	1.928	40.3
750	0.211	0.519	0.855	2.153	47.1
870	0.180	0.550 (75%)	0.824	2.432	54.5

E ist die am Photometer abgelesene Extinktion des Diazomethans. Der Endwert der abreagierten Reaktionslösung beträgt 0.002. Die Extinktionswerte E-0.002 wurden direkt in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt. Die Anfangskonzentration des Diazomethans wurde wie üblich nach der volumetrischen Methode bestimmt. Eichmessungen bei 6 verschiedenen Konzentrationen ergaben eine lineare Konzentrations-/Extinktionsfunktion, d.h. das Lambert-Beersche Gesetz war erfüllt. B_0 in der vierten Spalte der Meßwerttab. wurde nach dem Lambert-Beerschen Gesetz aus der Anfangskonzentration

des Methacrylsäureesters berechnet ($B_0 = \varepsilon(CH_2N_2) \cdot [\text{Methacrylsäureester}]_0 \cdot 5 = 1.374$).

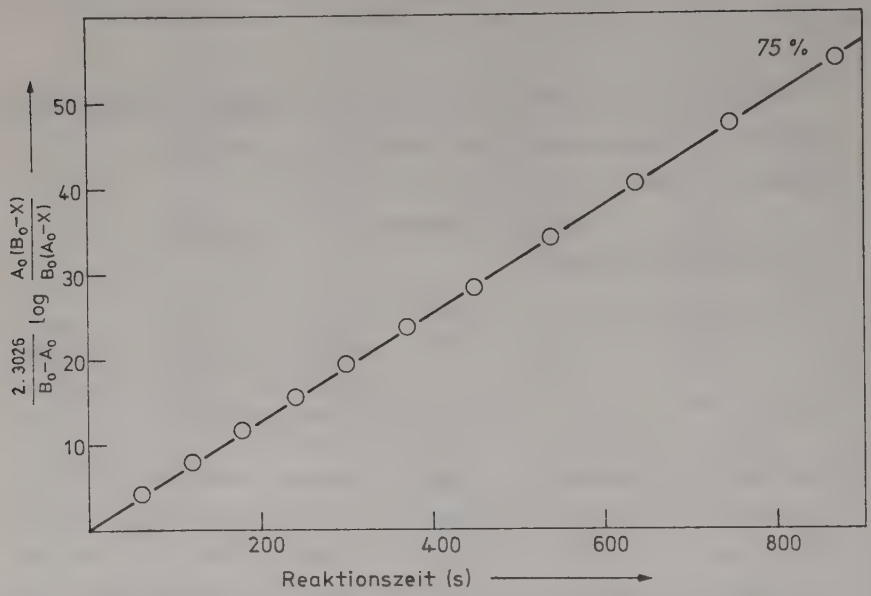


Abb. 27 Bestimmung der RG-Konstanten für die Cycloaddition von Diazomethan an Methacrylsäure-methylester in DMF bei 25°

Aus der Steigung der Geraden ergibt sich: $k_2 = 62.5 \cdot 10^{-3}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.
Eine Berücksichtigung des thermischen Diazomethan-Zerfalls ist nicht erforderlich; dieser macht weniger als 0.1 % des observablen k-Wertes aus.

d. Cycloaddition von Diazomethan an trans-Butadien-1-carbonsäuremethylester in DMF bei 25°

Meßmethode: Titration;

Anfangskonzentrationen: $[CH_2N_2]_0$ = 32.5 mmol/l

$[\text{Dipolarophil}]_0$ = 50.6 mmol/l;

Auswertung nach 2. Ordnung.

Meßwerte (bei Entnahme von 10 ml-Proben der Reaktionslösung):

t [s]	A_0-x [mmol]	x [mmol]	B_0-x [mmol]	$\frac{A_0(B_0-x)}{B_0(A_0-x)}$	$\frac{2.3026}{B_0-A_0} \cdot \log \frac{A_0(B_0-x)}{B_0(A_0-x)}$
0	0.3254 = A_0	0.0000	0.5064 = B_0	1.000	0.00
81	0.2920	0.0334	0.4730	1.041	2.23
218	0.2482	0.0772	0.4292	1.111	5.83
349	0.2175	0.1079	0.3985	1.177	9.02
496	0.1895	0.1359	0.3705	1.256	12.60
630	0.1666	0.1588	0.3476	1.341	16.22
741	0.1510	0.1744	0.3320	1.413	19.10
896	0.1352	0.1902	0.3162	1.504	22.54
1055	0.1174	0.2080	0.2984	1.633	27.08
1205	0.1040	0.2214	0.2850	1.761	31.25
1355	0.0941	0.2313 (71%)	0.2751	1.880	34.88

A_0-x sind die mmol Benzoesäure, die durch Zugabe von 10 ml Reaktionslösung verestert werden. Aus den Daten der Meßwerttab. wurde graphisch entnommen: $k_2 = 25.7 \cdot 10^{-3}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Eine Berücksichtigung des thermischen Diazomethan-Zerfalls ist wiederum nicht erforderlich.

e. Reaktion von Diazomethan mit N-Methyl-allenimin in DMF bei 25^0

Meßmethode: Infrarot-Extinktionsmessung bei 2074 cm^{-1} in der 0.2 mm-NaCl-Fixküvette;

Anfangskonzentrationen: $[CH_2N_2]_0$ = 0.091 mol/l,
$[\text{Allenimin}]_0$ = 1.05 mol/l;

Auswertung nach pseudoerster Ordnung.

Meßwerte (nach Verdünnen der Meßproben auf das 4fache Volumen):

t [Min.]	$\frac{I_o}{I}$	$\log \frac{I_o}{I} = A_o - x$	$\frac{A_o}{A_o - x}$	$2.3026 \cdot \log \frac{A_o}{A_o - x}$
0	$\frac{99.6}{56.0} = 1.777$	$0.2496 = A_o$	1.000	0.000
37	$\frac{99.6}{56.1} = 1.775$	0.2492	1.002	0.002
2 850	$\frac{98.7}{59.5} = 1.658$	0.2196	1.137	0.128
5 142	$\frac{98.0}{62.8} = 1.561$	0.1934	1.291	0.255
8 168	$\frac{98.0}{66.4} = 1.476$	0.1691	1.476	0.389
10 930	$\frac{98.6}{69.9} = 1.411$	0.1495	1.670	0.513
13 780	$\frac{98.0}{72.3} = 1.355$	0.1319	1.889	0.636
16 069	$\frac{97.8}{74.9} = 1.306$	0.1159	2.154	0.767
18 349	$\frac{97.6}{76.0} = 1.284$	0.1086	2.298	0.832
21 305	$\frac{97.9}{78.0} = 1.255$	0.0986	2.531	0.928
22 819	$\frac{97.8}{79.9} = 1.224$	0.0878	2.843	1.045
25 657	$\frac{97.7}{82.2} = 1.189$	0.0752 (70 %)	3.319	1.200

I ist die Durchlässigkeit an der Spitze der Diazomethan-Bande, I_o die Basisdurchlässigkeit, die durch Anlegen der Tangente an die Basisschenkel der Bande ermittelt wurde. Die Extinktionswerte $\log I_o/I$ wurden direkt in die Geschwindigkeitsgleichung eingesetzt.

Die Anfangskonzentration des Diazomethans wurde wie üblich nach der volumetrischen Methode bestimmt. Eichmessungen bei 6 verschiedenen Konzentrationen ergaben im Bereich von 40-85 % Durchlässigkeit eine lineare Beziehung zwischen $\log I_o/I$ und der Diazomethan-Konzentration.

Aus den Daten der Meßwerttab. ergab sich graphisch:

$k_{1\psi} = 7.8 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$.

Der k_2-Wert der Reaktion von Diazomethan mit dem Enamin berechnet sich daraus wie folgt:

$k_{1\phi}$ (CH_2N_2 + Enamin) = $7.8 \cdot 10^{-7} - 3.6 \cdot 10^{-7} = 4.2 \cdot 10^{-7}$ s^{-1};

k_2(CH_2N_2 + Enamin) = $4.2 \cdot 10^{-7}$: $1.03 = 4 \cdot 10^{-7}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

2. Bestimmung der Aktivierungsparameter

Die Eyring-Parameter (Tab. 16) wurden aus den k_2-Werten bei verschiedenen Temperaturen (Tab. 35, 36, 37, 38) mit dem Rechenprogramm Arrhey berechnet, das sich auf die kleinsten Quadrate relativer Fehler gründet. Der Fehlerberechnung liegen die folgenden, geschätzten Fehler der Meßgrößen zugrunde: Temperatur: ± 0.3^0 (Ausnahme: Diazomethan + Acrylsäureester: ± 0.4 - 0.7^0); k_2-Werte der Additionen an Acrylsäureester: ± 6%, andere k_2-Werte: ± 7%.

C. Fehlergrenzen und Reproduzierbarkeit der kinetischen Ergebnisse

Die kinetischen Messungen waren mit folgenden systematischen Fehlern behaftet:

a. Reaktionstemp. wurden durch Colora-Ultra-Thermostaten mit Wasserfüllung auf ± 0.1^0 konstant gehalten. Die Thermostatenthermometer (0-50^0, 0.1^0-Unterteilung) wurden an einem Eichthermometer mit 0.2^0-Unterteilung auf absol. Temp. im Bereich 15-50^0 geeicht; Fehler in der absol. Temp. sollten ± 0.2^0 nicht überschreiten.

b. Meßkolben und Vollpipetten, "Goldbrand" bzw. "Blaubrand = Goldbrand". Die Abweichungen der Meßkolbenvolumina vom Sollwert werden von der Firma für die hier verwendeten Enghalskolben mit 0.05-0.08% und für die Weithalskolben mit 0.12-0.3% angegeben; die verwendeten Vollpipetten weichen entsprechend um 0.05-0.6% vom Sollwert ab.

c. Spritzen: eine 10 ml-Inaltera-Supra-Spritze mit 0.5 ml-Unterteilung wurde bei 40^0 mit ausgekochtem, dest. Wasser (d_4^{40} = 0.99224) gefüllt und das Auslaufvolumen von 5, 8 und 10 ml durch Auswiegen auf der Analysenwaage bestimmt. Die Abweichungen vom Sollwert lagen zwischen 0.5-1.2%.

d. Dipolarophil-Konzentrationen wurden durch Abwiegen auf der Analysenwaage (Firma Bunge, Modell SM 10/100 g, Anzeige 1/10 mg) auf ± 0.1% bestimmt. Flüchtige Dipolarophile (Sdp. < 75^0) ließ man in den mit 20 ml DMF (Sdp. 153^0) beschickten, gewogenen Meßkolben einfließen, um Verdampfungsfehler beim Auffüllen mit Solvens zu vermeiden. Butadien wurde in einen gewogenen 250-ml-Meßkolben eingeleitet, der

in ein Acetonbad von -40° eintauchte. Nachdem ca. 10 g einkondensiert waren, wurde der Kolben verschlossen, das anhaftende Aceton sorgfältig abgewischt und der Kolben rasch auf der bereitgestellten Schnellwaage (Firma Sauter, Modell M 400, Anzeige 0.01 g) gewogen. Er wurde sofort in das Kühlbad zurückgebracht und mit 200 ml DMF von -40° aufgefüllt. Nach langsamem Erwärmen auf die Reaktionstemp. wurde zur Marke aufgefüllt. Da der Kolben während der schnellen Wägung nur unwesentlichen Beschlag ansetzte, ist ein Wägefehler von 2-5% anzunehmen. Der Verdampfungsverlust, der beim zehnmaligen Öffnen des Reaktionskolbens für je 15 s beim kinetischen Versuch entstand ($[\text{Butadien}]_0$ = 379 mmol/l, 40°), wurde auf der Analysenwaage im Blindversuch zu 2% des Butadiengehalts bestimmt.

e. Diazoalkan-Konzentrationen wurden nach der volumetrischen Methode bestimmt und sind daher mit dem systematischen Fehler dieser Methode (± 2.5%, siehe unten) behaftet. Diazomethan (Sdp. -24°) ist in DMF gut löslich; bei 25° zeigt die Gasphase über der 0.13 M Lösung (höchste bei kinetischen Versuchen verwendete Konzentration) eine nur sehr geringe Gelbfärbung. Nach zehnmaligem Öffnen des Meßkolbens für je 15 s wurde eine Titerabnahme von ca. 0.5% festgestellt.

Diese systematischen Fehler machen eine Fehlerbeurteilung der kinetischen Ergebnisse möglich:

1. UV-spektroskopische Methode

Der Fehler der k_2-Werte dürfte innerhalb ± 6% liegen. Größere Fehler sind möglich für die Systeme:
Diazomethan und Acrylsäure-äthylester, Äthylen jeweils ± 20%; Diphenyldiazomethan und Tetracyanäthylen ± 20%; p-Dimethylamino-phenyldiazomethan und Acrylsäure-äthylester, Norbornen jeweils ± 25%; Bis-(p-dimethylaminophenyl)-diazomethan und Norbornen ± 25%.
Die Reproduzierbarkeit der k_2-Werte war allgemein besser als 5%; Ausnahmen: Diphenyldiazomethan und Acrylnitril 8%, Tetracyanäthylen in Cyclohexan 8%, Tetracyanäthylen in DMF 10%.

2. Volumetrische Methode

Die Volumenanzeige der mit alkalischer Permanganatlösung gereinigten 25-ml-Durchflußmantel-Gasbürette (0.05 ml-Unterteilung) dürfte mit einem Fehler von ± 0.3% be-

haftet sein. Auf den Thermostatisierungsfehler von ± 0.1° reagiert das Gasvolumen in der Bürette mit Schwankungen von weniger als 0.04%. Die bei der Zersetzung der Diazoalkane entwickelten Stickstoff-Volumina wurden auf Normalbedingungen reduziert, wenn Luftdruckschwankungen während des kinetischen Versuchs 10 Torr (entsprechend 0.14% Fehler) überstiegen. Bei der Titerbestimmung wurde stets das Blindwert-Volumen einer Probe des reinen Solvens auf ± 0.05 ml bestimmt; entsprechend wurde bei kinetischen Versuchen der Volumenendwert der abreagierten Reaktionsprobe gemessen. Bei Versuchen, in denen der Endwert wegen einer geringen RG in 1 Woche nicht erreicht war, wurde ersatzweise das Blindwert-Volumen einer Dipolarophil-Lösung von Reaktionskonzentration bestimmt.

Aus den besprochenen Fehlerquellen ergibt sich der Gesamtfehler der Titerbestimmung zu ± 2.5%; ist das zu bestimmende Gasvolumen $\leq$ 2.0 ml, so ist mit höheren Fehlern zu rechnen; die bei kinetischen Versuchen bestimmten Volumina lagen fast immer im Bereich von 2.0-20 ml.

Der Fehler der k_2-Werte liegt innerhalb ± 7%. Bei k_2-Werten $\leq 10^{-6}\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ besitzen Cycloaddition und Diazoalkan-Thermolyse vergleichbare Geschwindigkeiten; hier sind wesentlich größere Fehler möglich:

Diphenyldiazomethan und Cyclopenten ± 50%, 1-Hexen: ± 15%, 1-Hexin, 1.1-Diphenyläthylen, 1-Methoxy-butadien, trans-Piperylen jeweils ± 10%; Diazomethan und Cyclohexen ± 150%, Butylvinyläther: ± 80%, 1-Hexin: ± 10%.

Die Reproduzierbarkeit der k_2-Werte war allgemein besser als 5%; Ausnahme: Diphenyldiazomethan + 1-Acetoxy-butadien 7%.

Die k_2-Werte der Diazomethan- und Diphenyldiazomethan-Cycloaddition an Butadien besitzen durch Wägefehler und Verdampfungsverluste beim Öffnen der Reaktionskolben einen Fehler von ± 15%.

Die Fehler der Diazoalkan-Thermolysekonstanten betragen beim Diazomethan ± 15%, bei Aryldiazomethanen ± 25%, beim Diphenyldiazomethan ± 7% und bei den substituierten Diphenyldiazomethanen ± 20%.

Fehlerbeurteilung der titrimetrisch und IR-spektroskopisch gemessenen Additionskonstanten siehe Abschnitt A3 und A4.

D. Ergänzungen

Vorversuche zu Cycloadditionen mit Tetracyanäthylen in DMF ergaben, daß sich Tetracyanäthylen (Fluka, purum) in käuflichem, durch fraktionierte Destillation gereinigtem DMF in wenigen Min. unter Schwarzfärbung zersetzte. Die kinetischen Messungen waren daher nur möglich, wenn mit mehrfach sublimiertem Tetracyanäthylen in hochgereinigtem UVASOL-DMF (S. 134) gearbeitet wurde. Solche Lösungen zeigten unter trockenem Stickstoff im Dunkeln über eine Woche lang eine unveränderte, gelbe Farbe.

Rieger (Lit. 304) fand, daß beim Auflösen von Tetracyanäthylen in DMF das Tetracyanäthylen-Radikalanion entsteht; über dessen Konzentration ist nichts bekannt. Die Reaktion zwischen Dipolarophil und Solvens belastet die RG-Konstanten der Diphenyldiazomethan-Cycloaddition in DMF mit einem Unsicherheitsfaktor. Da sich die k_2-Werte in DMF jedoch gut zwischen die k_2-Werte in Cyclohexan und Acetonitril einfügen (siehe Tab. 34), ist eine wesentliche Verfälschung der Additionskonstanten in DMF nicht anzunehmen.

Zusammenfassung

1. Aus einer Übersicht über mehr als 80 Cycloaddukte des Diazomethans und des Diphenyldiazomethans an Alkene ergeben sich folgende Regeln:

a) Nichtkonjugierte Äthylene und Polyaryläthylene sind entgegen verbreiteter Ansicht oft ausreichend reaktive Dipolarophile.

b) Norbornen liefert ausschließlich exo-Addukte. Die komplizierten NMR-Spektren dieser Addukte wurden aufgeschlüsselt.

c) Enoläther und Enamine reagieren in einigen Fällen nicht mehr. Aus elektronenarmen Diazoalkanen und Enaminen entstehen häufig acyclische Additionsprodukte.

2. Aus Aktivierungsdaten der 1-Pyrazolin-Thermolyse werden empirische Regeln für die Thermostabilität hergeleitet. Polare Substituenten (CN, COR, CO_2R) in der 3- oder 5-Stellung des Rings beschleunigen die Stickstoffabspaltung überraschend stark. Es besteht kein Anlaß, für die Bildung stickstoffreier Additionsprodukte aus polaren Alkenen $R_2C{=}CXY$ (X = elektronenanziehend) einen anderen Reaktionsweg als den über das 1-Pyrazolin anzunehmen.

3. 81 Cycloadditionen mit Diazomethan, Aryl- und Diaryldiazomethanen wurden mit der spektroskopischen oder volumetrischen Methode kinetisch untersucht. Die Abstufung der Dipolarophil- und Diazoalkan-Reaktivitäten entspricht nicht dem von Firestone postulierten Diradikalmechanismus. Geringe Solvenseinflüsse auf die RG, große negative Aktivierungsentropien und geringe ρ-Werte bei Cycloadditionen von kernsubstituierten Phenyldiazomethanen und Styrolen sprechen für die Mehrzentren-Cycloaddition.

4. Stereospezifität und Orientierung sind ebenfalls mit dem Mehrzentrenmechanismus zu vereinbaren. Diazomethan addiert trans-Stilben zu $\geq$ 95% stereospezifisch. Bei Cycloadditionen an Acetylene wird häufig auch die Orientierung gefunden, die der Polarisierung der Reaktionspartner widerspricht; Acetylene und Äthylene addieren sich häufig nicht in der Richtung, die der maximalen Stabilisierung einer Radikal-Zwischenstufe entspricht.

5. Acrylester addiert Diazomethan 10^7mal rascher als Butyl-vinyläther; Enamine sind fast inert gegen Diazomethan. Styrol, Butadien und Äthylen reagieren mit vergleichbarer Geschwindigkeit; Konjugationsenergie-Verluste im Übergangszustand,

sterische Effekte und geringere LU_E-Atomorbitalkoeffizienten sind vermutlich für die relativ geringe Aktivität der beiden konjugierten Systeme verantwortlich. Der Substituenteneinfluß in Aryldiazomethanen, Aryläthylenen und 1-substituierten Butadienen folgt der Hammett-Beziehung; für 2-substituierte Butadiene besteht eine lineare Funktion von log k_2 zu den σ^*-Werten von Taft.
Entgegen einer Hypothese von Bastide ist anzunehmen, daß Diazoalkane konjugierte und elektronen-anziehend substituierte Acetylene am durchkonjugierten π_x-Orbital angreifen; disubstituierte Acetylene reagieren vermutlich in der koplanaren Konformation.

6. Bei der Überprüfung der kinetischen Daten zahlreicher 1.3-Dipolarer Cycloadditionen ergab sich, daß sterischen Substituenteneffekten nicht die früher vermutete große Bedeutung zukommt. Die Dipolarophilen-Aktivitätsskalen gegenüber Diazomethan und Diphenyldiazomethan zeigen trotz der unterschiedlichen Größe der Substituenten am Diazoalkan-Kohlenstoff eine näherungsweise lineare Proportionalität. Eine theoretische Abschätzung sterischer Effekte für Diazoalkan-Cycloadditionen an trans-2-Buten ergibt 0.4 kcal/mol für die H/CH_3- und 1.2 kcal/mol für die CH_3/CH_3-Wechselwirkung. Größere sterische Effekte werden nur bei Dipolarophilen beobachtet, deren Substituenten weit aus der Ebene des Äthylen-σ-Gerüsts herausragen.

7. Reaktivitäts- und Orientierungsphänomene der Diazoalkan-Cycloadditionen wurden MO-störungstheoretisch interpretiert. Die Kinetik ist mit einer dominanten HO_D-LU_E-Grenzorbitalwechselwirkung vereinbar. Die log k_2-Werte der Diazomethan-Cycloadditionen sind annähernd linear proportional zu $1/(E_{HO_D} - E_{LU_E})$; mit einer Absenkung des LU_E um 1 eV wächst die RG um den Faktor 160 ($\Delta\Delta G^{\neq}$ = 3.0 kcal/mol).
LU_D-kontrollierte Reaktionen der Diazoalkane mit Enaminen sind noch mechanistisch ungeklärt; ein allgemeines Reaktionsschema wurde zur Diskussion gestellt.
Eine Übersicht über Cycloadditionen von 6 Diazoalkanen an 27 olefinische und acetylenische Dipolarophile zeigt, daß die Orientierung immer dann wenig streng ist, wenn die Atomorbitalkoeffizienten im Diazoalkan bzw. im Dipolarophil ziemlich ausgeglichen sind. Aus noch ungeklärten Gründen zeigen Cycloadditionen an Acetylene eine weniger strenge Orientierung als Cycloadditionen an Äthylene.

8. Die Zerfallsgeschwindigkeit von 19 Diazoalkanen, unter ihnen 3 erstmals hergestellte, wurde volumetrisch verfolgt. Diazomethan, Phenyl- und Diphenyldiazomethan unterscheiden sich nur wenig in ihrer Zerfallstendenz; Diazoessigester ist wesentlich

stabiler. Aryl- und Diaryldiazomethane zeigen eine deutliche Substituentenabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit; Solvenseinflüsse sind stets nur gering.

9. Als elektronischer "Antipode" des nucleophilen Diazomethans geht das elektronenarme Ozon 1.3-Dipolare Cycloadditionen mit dominanter LU_D-HO_E-Grenzorbital-Wechselwirkung ein. Die log k_2-Werte der Ozonolyse von Alkylbenzolen steigen mit wachsendem Ionisationspotential des Benzols an. Aus noch ungeklärten Gründen ist der Einfluß von Alkylgruppen am Äthylen geringer als bei Alkylbenzolen.

Literaturverzeichnis

1. R. Huisgen, Angew.Chem. 80, 329 (1968).
2. R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963).
3. B. Eistert in "Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie" (Herausgeber W. Foerst), Bd. 1, S. 359, Verlag Chemie, Berlin (1943).
4. R. Huisgen, Angew.Chem. 67, 439 (1955).
5. T.L. Jacobs in "Heterocyclic Compounds" (Herausgeber R.C. Elderfield), Bd. 5, S. 72, Wiley, New York (1957).
6. H. Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry", Interscience, London (1961).
7. a) C.H. Jarboe, in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" (Herausgeber A. Weissberger), Bd. 22, S. 177, Interscience, New York (1967);
   b) R. Fusco, ebenda Bd. 22, S. 28.
8. B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. X/4, S. 473, Thieme, Stuttgart (1968).
9. G.W. Cowell und A. Ledwith, Quart.Rev. (London) 24, 119 (1970).
10. D. Jung, Arbeitsberichte, Universität München (1963).
11. A. Ohta, Arbeitsberichte, Universität München (1965/66).
12. P. Eberhard, Dissertation, Universität München (1971).
13. R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm und H. Wagenhofer, Angew.Chem. 73, 170 (1961).
14. R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer in "The Chemistry of Alkenes" (Herausgeber S. Patai), Bd. 1, S. 739, Interscience, London (1964).
15. A. Ledwith und D. Parry, J.Chem.Soc. (London) 1966 C, 1408.
16. A. Ledwith und Y.S. Lin, J.Chem.Soc. (London) 1967 B, 83.
17. P.K. Kadaba und T.F. Colturi, J.Heterocycl.Chem. 6, 829 (1969).
18. E. Stephan, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang und P. Cadiot, Tetrahedron Lett. 1973, 245.
19. R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 742 (1963).
20. R.A. Firestone, J.Org.Chem. 33, 2285 (1968).
21. R.A. Firestone, J.Org.Chem. 37, 2181 (1972).
22. R.A. Firestone, J.Chem.Soc. (London) 1970 A, 1570.
23. R. Huisgen, J.Org.Chem. 33, 2291 (1968).
24. O.E. Polansky und P. Schuster in "Chemische Elementarprozesse" (Herausgeber H. Hartmann), S. 308-330, Springer, Berlin (1968)
25. A. Eitel, Dissertation, Universität Wien, S. 53 (1964).

26 a) J. Hamelin und R. Carrie, Bull.Soc.Chim.France 1965, 2444;
b) ebenda 1968, 2162;
c) 1968, 2513;
d) 1968, 2521;
e) 1968, 3000.

27. R. Danion-Bougot und R. Carrié, Bull.Soc.Chim.France 1968, 2526.

28. H. Kisch, F. Mark und O.E. Polansky, Monatsh.Chem. 102, 448 (1971).

29. O.E. Polansky, Angew.Chem. 78, 1024 (1966).

30. R. Sustmann und H. Trill, Privatmitteilung (1972).

31. R. Sustmann und H. Trill, Angew.Chem. 84, 887 (1972).

32. K.N. Houk. J. Sims, R.A. Duke, R.W. Strozier und J.K. George, J.Amer.Chem. Soc. 95, im Druck (1973); K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts und L.J. Luskus, ebenda, im Druck.

33. K.N. Houk, J.Amer.Chem.Soc. 94, 8953 (1972).

34. R.L. Hinman, J.Org.Chem. 25, 1775 (1960).

35. P.L. Yates, B.L. Shapiro, N. Yoda, und F. Fugger, J.Amer.Chem.Soc. 79, 5756 (1957).

36. H. Martin, Dissertation, Universität München, S. 36 (1959).

37. J.B. Miller, J.Org.Chem. 24, 560 (1959).

38. G.L. Closs und R.A. Moss, J.Amer.Chem.Soc. 86, 4042 (1964).

39. A.P. Cox, L.F. Thomas und J. Sheridan, Nature 181, 1000 (1958).

40. A.J. Owen, Tetrahedron 14, 237 (1961).

41. P. Schuster und O.E. Polansky, Monatsh.Chem. 96, 396 (1965).

42. R. Hoffmann, Tetrahedron 22, 539 (1966).

43. H. Reimlinger und R. Paulissen, Tetrahedron Lett. 1970, 3143.

44. D. Bethell, D. Whittaker und J.D. Callister, J.Chem.Soc. (London) 1965, 2466.

45. G. Murgulescu und T. Oncescu, J.Chim.Phys. 58, 508 (1961).

46. H. Reimlinger, Angew.Chem. 74, 153 (1962); Chem.Ber. 97, 339, 3503; Chem.Ind. (London) 1966, 1682.

47. E. Fahr, K.H. Keil, H. Lind und F. Schenkenbach, Z.Naturforsch. 20 B, 526 (1965).

48. D.W. Setser und B.S. Rabinovich, Can.J.Chem. 40, 1425 (1962).

49. P.S. Shantarovich, Doklady Akad. Nauk SSSR 116, 255 (1957); vgl. C.A. 52, 12527e, 17921a (1958).

50. D. Bethell und D. Whittaker, J.Chem.Soc. (London) 1966 B, 778.

51. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann.Chem. 661, 1 (1963); C. Reichardt, Angew.Chem. 77, 30 (1965).

52. E. Azzarello, Atti Reale Accad.naz. Lincei, Rend. (5), 14/II, 285 (1905); Gazz.Chim.Ital. 36, 618 (1906).

53. A.P. Meschtscherjakow und I.E. Dolgi, Nachr.Akad.Wiss.USSR, Abt. Chem.Wiss. 1960, 931; vgl. C.A. 54, 24436 (1960).

54. M. Mousseron und G. Manon, Bull.Soc.Chim.France 1949, 392.

55. H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenninger, Ber.Deut.Chem.Ges. 49, 1928 (1916).

56. E. Oliveri-Mandala, Gazz.Chim.Ital. 40/I, 120 (1910).

57. R. Schiffer, Arbeitsbericht, Universität München (1961-1967).

58. E. Aufderhaar, Arbeitsberichte, Universität München (1964).

59. I.A. D'Yakonov, J.Gen.Chem. USSR 15, 473 (1945); vgl. C.A. 40, 4718[4] (1946).

60. R.J. Crawford und D.M. Cameron, J.Amer.Chem.Soc. 88, 2589 (1966).

61. H. Paul, I. Lange und A. Kausmann, Chem.Ber. 98, 1789 (1965).

62. R.J. Crawford und D.M. Cameron, Can.J.Chem. 45, 691 (1967).

63. A.T. Troshenko und A.A. Petrov, Doklady Akad.Nauk SSSR 119, 292 (1958); vgl. C.A. 52, 11015 d (1958).

64. M. Hamada und A. Okamoto, Botyu Kagaku 18, 70 (1953); vgl. C.A. 48, 9332 f (1954).

65. H. Wieland und O. Probst, Liebigs Ann.Chem. 530, 274 (1937).

66. G.F. Bettinetti, G. Desimoni und P. Grünanger, Gazz.Chim.Ital. 94, 91 (1964).

67. B.S. Gorton, J.Org.Chem. 30, 648 (1965).

68. P. Diehl, Helv.Chim.Acta 47, 1 (1964).

69. C.W. Haigh, Ann.Reports NMR Spectroscopy 4, 311 (1971).

70. R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem.Ber. 100, 1802 (1967).

71. R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem.Ber. 100, 1580 (1967).

72. J.I. Musher, Mol.Phys. 6, 93 (1963).

73. R.C. Cookson, T.A. Crabb, J.J. Frankel und J. Hudee, Tetrahedron Suppl. 7, 355 (1966).

74. P. Laszlo und P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1171 (1964).

75. M.L. Poutsma, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4293 (1965).

76. R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm, R. Raab und K. Bunge, Chem.Ber. 105, 1258 (1972); K. Bunge, Dissertation, Universität München (1969).

77. C.E. Johnson und F.A. Bovey, J.Chem.Phys. 29, 1012 (1958).

78. E. Müller und O. Roser, J.Prakt.Chem. 133, 291 (1932).

79. H.v. Pechmann und E. Burkard, Ber.Deut.Chem.Ges. 33, 3594 (1900).

80. H. Staudinger, Ber.Deut.Chem.Ges. 49, 1928 (1916).

81. H. Suhr, "Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie", S. 63, Springer, Berlin (1965).

82. D.J. Patel, M.E.H. Howden und J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 85, 3218 (1963).

83. H.M. Hutton und T. Schaefer, Can.J.Chem. 40, 875 (1962).

84. J.D. Graham und M.T. Rogers, J.Amer.Chem.Soc. 84, 2249 (1962).

85. J.A. Moore, J.Org.Chem. 20, 1607 (1955).

86. D.S. Matteson, J.Org.Chem. 27, 4293 (1962).

87. H.v. Pechmann und E. Burkard, Ber.Deut.Chem.Ges. 33, 3590 (1900).

88. D.E. Mc Greer, W. Wan und G. Carmichael, Can.J.Chem. 38, 2410 (1960).

89. K.v. Auwers und F. König, Liebigs Ann.Chem. 496, 27 (1932).

90. K.v. Auwers und E. Cauer, Liebigs Ann.Chem. 470, 284 (1929).

91. H.M. Walborsky und F.M. Hornyak, J.Amer.Chem.Soc. 77, 6026 (1955).

92. B. Schmolke, Arbeitsberichte, Universität München (1968/69).

93. L.I. Smith und K.L. Howard, J.Amer.Chem.Soc. 65, 159, 165 (1943).

94. H.J. Sturm, Arbeitsberichte, Universität München (1961).

95. W.M. Jones, J.Amer.Chem.Soc. 81, 3776 (1959).

96. J.v. Alphen, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 62, 210 (1943).

97. L. Möbius, Arbeitsberichte, Universität München (1962).

98. R. Baltzly, N.B. Mehta, P.B. Russell und R.E. Brooks, J.Org.Chem. 26, 3669 (1961).

99. E. Buchner und A. Papendieck, Liebigs Ann.Chem. 273, 232 (1893).

100. W.M. Jones, T.H. Glenn und D.G. Baarda, J.Org.Chem. 28, 2887 (1963).

101. K.v. Auwers und F. König, Liebigs Ann.Chem. 496, 252 (1932).

102. S. Widequist, Arkiv Kemi, Mineral.Geol. 20 B, 8 (1945).

103. H. Hart und F. Freeman, J.Org.Chem. 28, 1120 (1963).

104. L.J. Bellamy "Ultrarotspektrum und chemische Konstitution", Steinkopff, Darmstadt (1955).

105. W. Fliege, Dissertation, Universität München (1969).

106. R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin und K. Franke, Chem.Ber. 93, 1425 (1960).

107. J.v. Alphen, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 62, 485 (1943).

108. W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann.Chem. 614, 1 (1958).

109. H. Reimlinger, Chem.Ber. 92, 970 (1959)

110. R.G. Jones, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3994 (1949).

111. M. Franck-Neumann, Angew.Chem. 79, 98 (1967).

112. M. Franck-Neumann und C. Bucheker, Tetrahedron Lett. 1969, 15.

113. I.A. D'Yakonov, J.Gen.Chem. USSR 17, 67 (1947); vgl. C.A. 42, 902 h (1948).

114. S.H. Groen und J.F. Arens, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 80, 879 (1961).

115. P. Grünanger und P. Vita-Finzi, Rend.Accad.Lincei 31, 128 (1961); vgl. C.A. 58, 516 c (1963).

116. F. Piozzi, A. Umani-Ronchi und L. Merlini, Gazz.Chim.Ital. 95, 814 (1965).

117. U. Schöllkopf, E. Wiskott und K. Riedel, Angew.Chem. 80, 153 (1968).

118. G.F. Bettinetti, A. Cogoli und A.O. Sale, Ricerca Scientifica 38, 806 (1968).

119. H.W. Wanzlick und B. König, Chem.Ber. 97, 3513 (1964).

120. J. Hocker und M. Regitz, Chem.Ber. 103, 1486 (1970).

121. D.E.Mc Greer, N.W.K. Chiu und M.G. Vinje, Can.J.Chem. 43, 1398 (1965).

122. M. Karplus, J.Chem.Phys. 30, 11 (1959).

123. E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal und G.A. Morrison, "Conformational Analysis", Interscience, New York (1965).

124. E.L. Eliel, Angew.Chem. 77, 784 (1965).

125. K.v. Auwers und O. Ungemach, Ber.Deut.Chem.Ges. 66, 1198 (1933).

126. J. Mulzer, Dissertation, Universität München (1974).

127. B.L. Dyatkin und E.P. Mochalina, Bull.Acad.Sci. USSR 1964, 1136 (engl.)

128. S.D. Andrews, A.C. Day und A.N.Mc Donald, J.Chem.Soc. 1969 C, 787.

129. D.W. Anderson und J. Kenner, J.Chem.Soc. 1937, 1551.

130. J.H. Wotiz und S.N. Buco, J.Org.Chem. 20, 210 (1955).

131. F.M. Dean und P.G. Jones, J.Chem.Soc. 1963, 5342.

132. J.M. Steward, C.Carlisle, K. Kem und G. Lee, J.Org.Chem. 35, 2040 (1970).

133. A. Mustafa, S.M.A.D. Zayed und S. Khattab, J.Amer.Chem.Soc. 78, 145 (1956).

134. M. Alguero, J. Bosch, J. Castaner, J. Castells, R. Mestres, J. Pascual und F. Serratosa, Tetrahedron 18, 1381 (1962).

135. R.J. Crawford, R.J. Dummel und A. Mishra, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3023, 3768 (1965).

136. R.J. Crawford und A. Mishra, J.Amer.Chem.Soc. 88, 3963 (1966).

137. R.J. Crawford und T.R. Lynch, Can.J.Chem. 46, 1457 (1968).

138. B.H. Al-Sader und R.J. Crawford, Can.J.Chem. 46, 3301 (1968).

139. E.L. Allred und R.L. Smith, J.Amer.Chem.Soc. 89, 7133 (1967).

140. C.G. Overberger, N.Weinshenker und J.P. Anselme, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4119 (1965).

141. S.W. Benson, J.Chem.Educ. 42, 502 (1965), und zwar S. 511.

142. R.J. Crawford und D.M. Cameron, Can.J.Chem. 45, 691 (1967).

143. D.E.Mc Greer, N.W.K. Chiu, M.G. Vinje und K.C.K. Wong, Can.J.Chem. 43, 1407 (1965).

144. D.E.Mc Greer, R.S.Mc Daniel und M.G. Vinje, Can.J.Chem. 43, 1389 (1965).

145. J.A. Kerr, Chem.Rev. 66, 465 (1966); S.W. Benson "Thermochemical Kinetics, S. 215, Wiley, New York (1968).

146. S.W. Benson, "Thermochemical Kinetics", S. 42, 204, Wiley, New York (1968);
b) H.E. O'Neal und S.W. Benson, Int.J.Chem.Kinet. 1, 221 (1969);
c) H.E. O'Neal und S.W. Benson, J.Phys.Chem. 72, 1866, 1882 (1968).

147. C. Rüchardt, Angew.Chem. 82, 845 (1970), und zwar S. 855.

148. L. Salem und C. Rowland, Angew.Chem. 84, 86 (1972), und zwar S. 95.

149. E. Buchner und H. Schroeder, Ber.Deut.Chem.Ges. 35, 782 (1902);
E. Buchner und A. Papendieck, ebenda 28, 221 (1895).

150. J. Bastus und J. Castells, Proc.Chem.Soc. (London) 1962, 216.

151. H. Kisch, O.E. Polansky und P. Schuster, Tetrahedron Lett. 1969, 805.

152. J. Bus, H. Steinberg und T.J. de Boer, Monatsh. Chem. 98, 1155 (1967).

153. F.D. Popp und A. Catala, J.Org.Chem. 26, 2738 (1961).

154. H. Stangl, Arbeitsberichte, Universität München (1959/60).

155. H.J. Sturm, Arbeitsberichte, Universität München (1963).

156. J. Geittner, Arbeitsberichte, Universität München, S. 144-151, 155 (1972).

157. R. Huisgen, H.J. Sturm und H. Wagenhofer, Z.Naturforsch. 17 B, 202 (1962).

158. R. Huisgen, J.Org.Chem., im Druck (1973).

159. R. Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969).

160. G.S. Hammond, J.Amer.Chem.Soc. 77, 334 (1955).

161. J. Sauer, Angew.Chem. 79, 76 (1967).

162. M. Christl, Dissertation, Universität München (1969).

163. J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, Chem.Ber. 97, 3183 (1964).

164. J.K. Williams, D.W. Wiley und B.C.Mc Kusick, J.Amer.Chem.Soc. 84, 2210 (1962); D.W. Wiley, Privatmitteilung.

165. A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, Chem.Ber. 100, 2192 (1967).

166. C. Reichardt, Angew.Chem. 77, 30 (1965).

167. G. Steiner, Dissertation, Universität München (1973).

168. R. Knorr, R. Huisgen und G.K. Staudinger, Chem.Ber. 103, 2639 (1970).

169. R. Huisgen, H. Seidl und I. Brüning, Chem.Ber. 102, 1102 (1969).

170. R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem.Ber. 100, 2494 (1967).

171. R. Huisgen und H. Gotthardt, Chem.Ber. 101, 1059 (1968).

172. A.S. Bailey und J.E. White, J.Chem.Soc. 1966 B, 819.

173. M.V. George und A.S. Kende, Arbeitsberichte, Universität München (1963).

174. T.W. Nakagawa, L.J. Andrews und R.M. Keefer, J.Amer.Chem.Soc. 82, 269 (1960).

175. J. Sauer, Habilitationsschrift, Universität München (1963).

176. H.H. Jaffé, Chem.Rev. 53, 191 (1953).

177. Y. Okamoto und H.C. Brown, J.Org.Chem. 22, 485 (1957); H.C. Brown und Y. Okamoto, J.Amer.Chem.Soc. 80, 4979; Y. Okamoto, T. Inukai und H.C. Brown, ebenda 80, 4969; L.M. Stock und H.C. Brown, Advances in Physical Organic Chemistry, Bd. 1, S. 35, Academic Press, London (1963).

178. H.C. Brown und Y. Okamoto, J.Amer.Chem.Soc. 79, 1913 (1957).

179. R. Raab, Arbeitsberichte, Universität München (1967).

180. R.W. Taft, J.Amer.Chem.Soc. 79, 1045 (1957).

181. P.B. de la Mare, J.Chem.Soc. (London) 1952, 1602; J. Hine und N.W. Flachskam, J.Amer.Chem.Soc. 95, 1179 (1973).

182. F.M. Page und I. Kay, Nature 199, 483 (1963).

183. G. Briegleb, Angew.Chem. 76, 326 (1964).

184. D.S. Acker und W.R. Hertler, J.Amer.Chem.Soc. 84, 3370 (1962); O.W. Webster, W. Mahler und R.E. Benson, J.Amer.Chem.Soc. 84, 3678 (1962).

185. R.E. Merrifield und W.D. Phillips, J.Amer.Chem.Soc. 80, 2778 (1958).

186. G.S. Paulett und R. Ettinger, J.Chem.Phys. 39, 825 (1963).

187. R. Sustmann, Privatmitteilung (1972), Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster.

188. D.W. Turner "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, New York (1970).

189. K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem.Ber. 106, 3312 (1973).

190. R. Schiffer, Dissertation, Universität München (1966).

191. R. Sustmann, Dissertation, Universität München (1965).

192. N.S. Buchelnikova, Usp.Fiz.Nauk 65, 351 (1958); publiziert in Lit. 193.

193. V.I. Vedenejev, L.V. Gurvich, V.N. Kondratyev, V.A. Medvedev und Y.L. Frankevich "Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities", S. 194, Arnold, London (1966).

194. G. Szeimies, Dissertation, Universität München (1964).

195. A. Pawda, M. Dharan, J. Smolanoff und S.J. Wetmore, J.Amer.Chem.Soc., im Druck; zitiert in Lit. 32.

196. R. Grashey, Habilitationsschrift, Universität München (1965).

197. R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem.Ber. 99, 475 (1966).

198. S.M. Gurvich und A.P. Terentev, Sb.Stat.Obsch.Khim.Akad.Nauk SSSR 1, 409 (1953); vgl. C.A. 49, 1047 (1955).

199. W. Broeckx, N.Overberg, C. Samyn, G. Smets und G. L'Abbé, Tetrahedron 27, 3527 (1971).

200. a) C.W. Beckett, N.K. Freeman und K.S. Pitzer, J.Amer.Chem.Soc. 70, 4227 (1948);
b) G.W. Rathjens, J.Chem.Phys. 36, 2401 (1962).

201. J.F. Wilcox, J.Amer.Chem.Soc. 82, 414 (1960); J.F. Chiang, C.F. Wilcox und S.H. Bauer, ebenda 90, 3149 (1968).

202. G. Ferguson, C.J. Fritchie, J.M. Robertson und G.A. Sim, J.Chem.Soc. 1961, 1976; D.A. Brueckner, T.A. Hamor, J.M. Robertson und G.A. Sim, ebenda 1962, 799.

203. a) E.J. Corey und R.A. Sneen, J.Amer.Chem.Soc. 77, 2505 (1955);
b) M.W. Lister, ebenda 63, 143 (1941), und zwar S. 147;
c) K.B. Wiberg und B.J. Nist, ebenda 83, 1226 (1961).

204. W. Fliege und R. Huisgen, Liebigs Ann.Chem., im Druck (1973).

205. P.v.R. Schleyer, J.Amer.Chem.Soc. 89, 701 (1967).

206. P. Bischof und E. Heilbronner, Helv.Chim.Acta 53, 1677 (1970).

207. P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv.Chim.Acta 52, 1745 (1969).

208. M.J.S. Dewar und S.D. Worley, J.Chem.Phys. 50, 654 (1969).

209. E. Haselbach, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Angew.Chem. 81, 897 (1969).

210. E.W. Garbisch, S.M. Schilderout, D.B. Patterson und C.M. Sprecher, J.Amer.Chem.Soc. 87, 2932 (1965).

211. P.v.R. Schleyer, J.Williams und K.R. Blanchard, J.Amer.Chem.Soc. 92, 2377 (1970).

212. H. Gotthardt, Dissertation, Universität München (1963).

213. H. Gotthardt, R. Huisgen und F.C. Schaefer, Tetrahedron Lett. 1964, 487.

214. H. Mäder, Dissertation, Universität München (1971).

215. A. Eckell, Dissertation, Universität München (1962).

216. H. Hamberger, Arbeitsberichte, Universität München 1968/69;
H. Hamberger und R. Huisgen, J.C.S.Chem.Comm. 1971, 1190.

217. K. Ziegler und H. Froitzheim-Kuhlhorn, Liebigs Ann.Chem. 589, 157 (1954).

218. R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).

219. K. Fukui, Fortschr.Chem.Forsch. 15, 1 (1970).

220. R. Sustmann, Tetrahedron Lett. 1971, 2717.

221. W.C. Herndon, Chem.Rev. 72, 152 (1972).

222. A. Ledwith und H.J. Woods, J.Chem.Soc. 1970 B, 310.

223. G. Kortüm, Z.Phys.Chem., Abt. B 50, 361 (1941), und zwar S. 379.

224. J.W. Rabalais, J.M.Mc Donald, V. Scherr und S.P. Mc Glynn, Chem.Rev. 71, 73 (1971).

225. H.E. Ungnade und M.J. Kamlet "Organic Electronic Spectral Data", Bd. 1 (1960) - Bd. 8 (197), Interscience, New York.

226. R. Sustmann und H. Trill, Tetrahedron Lett. 1972, 4271.

227. R. Sustmann und R. Schubert, Tetrahedron Lett. 1972, 2739.

228. B. Steiner, C.F. Giese und M.G. Ingram, J.Chem.Phys. 34, 189 (1961).

229. E. Ciganek, J.Org.Chem. 30, 4198 (1965).

230. J. Bastide, Privatmitteilung (1973), Laboratoire de Synthese Organique, Perpignan (France).

231. J. Bastide, N. El-Ghandour und O. Henri-Rousseau, Tetrahedron Lett. 1972, 4225.

232. a) J. Bastide, N. El-Ghandour und O. Henri-Rousseau, Bull.Soc.Chim.France 1973, 2290;
b) J. Bastide und O. Henri-Rousseau, ebenda 1973, 2294.

233. D.E.Mc Greer, Can.J.Chem. 41, 726 (1963).

234. A.C. Day und R.N. Inwood, J.Chem.Soc. 1969 C, 1065.

235. J.v. Alphen, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 62, 334 (1943).

236. K. Bowden und E.R.H. Jones, J.Chem.Soc. 1946, 953.

237. J. Bastide und J. Lematre, Bull.Soc.Chim.France 1971, 1336.

238. M. Noel, Y. Vo-Quang und L. Vo-Quang, Comptes Rendus 270 C, 80 (1970).

239. T.v. Auken und K.L. Rinehart, J.Amer.Chem.Soc. 84, 3736 (1962).

240. E. Buchner und C. von der Heide, Ber.Deut.Chem.Ges. 34, 345 (1901).

241. W.M. Jones und W.T. Tai, J.Org.Chem. 27, 1030 (1962).

242. H. Staudinger, Ber.Deut.Chem.Ges. 49, 1928 (1916).

243. J. Bastide, N. El-Ghandour, O. Henri-Rousseau und J. Soulier, Comptes Rendus 276 C, 113 (1973).

244. W.E. Parham und W. Hasek, J.Amer.Chem.Soc. 76, 799 (1954).

245. W.E. Parham, C. Serres und P.R.O'Connor, J.Amer.Chem.Soc. 80, 588 (1958).

246. E.P. Kohler und L.L. Steele, J.Amer.Chem.Soc. 41, 1093 (1919).

247. W.E. Parham und J.L. Bleasdale, J.Amer.Chem.Soc. 72, 3843 (1950).

248. W.E. Parham, H.G. Braxton und P.R.O'Connor, J.Org.Chem. 26, 1805 (1961).

249. W.E. Parham, F.D. Blake und D.R. Theissen, J.Org.Chem. 27, 2415 (1962).

250. L. Aspart-Pascot und J. Bastide, Comptes Rendus 273 C, 1772 (1971).

251. F. Feist, Liebigs Ann.Chem. 345, 100 (1906).

252. E. Buchner und W. Behagel, Ber.Deut.Chem.Ges. 27, 869 (1894); E. Buchner und M. Fritsch, ebenda 26, 256 (1893).

253. G. Manecke und H.U. Schenk, Chem.Ber. 104, 3395 (1971).

254. J. Bastide und J. Lematre, Bull.Soc.Chim.France 1970, 3543.

255. E. Buchner und L. Lehmann, Ber.Deut.Chem.Ges. 35, 35 (1902).

256. E. Mugnaini und P. Grünanger, Atti accad.nazional.Lincei, Rend. 14, 95 (1953); vgl. C.A. 48, 26841 (1954).

257. R.G. Jones, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3994 (1949).

258. S. Castellano und J. Lorenc, J.Chem.Phys. 69, 3552 (1965).

259. S. Rollet, Acta Cristallogr. 8, 487 (1955).

260. J.D. Dunitz und J.M. Robertson, J.Chem.Soc. 1947, 148.

261. J.D. Dunitz und E. Orgel, J.Chem.Phys. 20, 1328 (1952).

262. S.D. Andrews, A.C. Day und R.N. Inwood, J.Chem.Soc. 1969 C, 2443.

263. T. Sanjiki, H. Kato und M. Ohta, J.C.S. Chem.Commun. 1968, 496; A.C. Day und P. Hindle, publiziert in Lit. 262, S. 2446.

264. F. Brogli, P.A. Clark, E. Heilbronner und M. Neuenschwander, Angew. Chem. 85, 414 (1973).

265. D.G. Williamson und R.J. Cvetanovic, J.Amer.Chem.Soc. 90, 4248 (1968).

266. K. Watanabe, J.Chem.Phys. 26, 542 (1957).

267. D.W. Turner in "Advances in Physical Organic Chemistry" 4, 31 (1966).

268. R. Bralsford, P.V. Harris und W.C. Price, Proc.Chem.Soc. (London) 258 A, 459 (1960).

269. F.J. Vilesov, Doklad.Akad.Nauk SSSR 132, 632 (1960); vgl. C.A. 55, 12024c (1961) sowie Lit. 193.

270. K. Watanabe, T. Nakayama und J. Mottle, J.Quant.Radiative Transfer 2, 369 (1962); zitiert in Lit. 208.

271. J. Collin und F.P. Lossing, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2064 (1959).

272. T. Vrbaski und R.J. Cvetanovic, Can.J.Chem. 38, 1053 (1960).

273. a) L. Gattermann "Die Praxis des organischen Chemikers", S. 234, de Gruyter, Berlin (1962); ebenda, S. 238.

274. T.J. de Boer und H.J. Backer, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas 73, 229 (1954).

275. a) L.J. Smith und K.L. Howard, Org.Syn.Coll.Vol. III, 351 (1955);
b) ebenda 24, 53 (1944).

276. A. Schönberg, A.E.K. Fateen und A.E.M.K. Sammour, J.Amer.Chem.Soc. 79, 6020 (1957).

277. a) W. Staedel, Liebigs Ann.Chem. 283, 149 (1894);
b) W. Staedel und E. Haase, ebenda 283, 151 (1894);
c) W. Staedel, E. Haase und E. Moyat, ebenda 283, 168 (1894).

278. D. Bethell und J.D. Callister, J.Chem.Soc. 1963, 3808.

279. D.E. Pearson, K.N. Carter und C.M. Greer, J.Amer.Chem.Soc. 75, 5905 (1953) und Lit. 106.

280. H. Staudinger und O. Kupfer, Ber.Deut.Chem.Ges. 44, 2197 (1911).

281. H.H. Szmant und C. Mc Ginnis, J.Amer.Chem.Soc. 72, 2890 (1950).

282. W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann.Chem. 625, 34 (1959).

283. C.K. Hancock, R.F. Gilby und J.S. Westmoreland, J.Amer.Chem.Soc. 79, 1918 (1957).

284. J. Riedl, Dissertation, Universität München (1955), S. 31 und 57.

285. G. Lock und K. Stach, Chem.Ber. 76, 1256 (1943).

286. C.D. Gutsche und E.F. Jason, J.Amer.Chem.Soc. 78, 1184 (1956).

287. H.O. House und G.H. Rasmussen, J.Org.Chem. 26, 4278 (1961).

288. O. Grummitt und E.J. Becker, Org.Syn.Coll.Vol IV, 771 (1963).

289. P. Blanc, Helv.Chim.Acta 44, 1 (1961).

290. K.K. Georgieff und A. Dupre, Can.J.Chem. 38, 1070 (1960).

291. W. Flaig, Liebigs Ann.Chem. 568, 1 (1950).

292. S. Hünig, H. Kahanek, Chem.Ber. 90, 238 (1957).

293. A.A. Petrov, C. 108, 1920 (1937).

294. C.C. Price, F.L. Benton und C.J. Schmidle, J.Amer.Chem.Soc. 71, 2860 (1949); vgl. auch C.A. 56, 1391 (1962).

295 a) A.T. Bottini, B.J. King und R.E. Olsen, J.Org.Chem. 28, 3241 (1963);
b) A.T. Bottini und R.E. Olsen, Org.Syn. 44, 53 (1965).

296. A. Loewenstein, J.F. Neumer und J.D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 82, 3599 (1960).

297. a) C. Mannich und H. Davidsen, Chem.Ber. 69, 2106 (1936);
b) H. Böhme und G. Berg, Chem.Ber. 99, 2134 (1966).

298. D.J. Pasto und S.R. Snyder, J.Org.Chem. 31, 2783 (1966).

299 a) L. Bateman und J.I. Cuneen, J.Chem.Soc. 1951, 2289;
b) M. Tiffeneau, Ann.Chim.(Paris) 10, 354 (1907).

300. D.T. Mowry und J.M. Butler, Org.Syn.Coll.Vol. IV, 486 (1963).

301. S. Skraup und F. Nieten, Ber.Deut.Chem.Ges. 57, 1294 (1924).

302. W. Bunge in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. I/2, S. 831, Thieme, Stuttgart (1959).

303. Firmenschrift von E. Merck, Darmstadt: "Sorptionsmittel MERCK für die präparative Schichtchromatographie"; H. Halpaap, Chem.-Ing.-Tech. 35, 488 (1963).

304. P.H. Rieger, I. Bernal und G.K. Fraenkel, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3918 (1961).

Lebenslauf

Am 28. September 1943 wurde ich als Sohn des Diplom-Ingenieurs Joachim Geittner und seiner Ehefrau Hanna, geb. Sasse, in Bederkesa (Kreis Wesermünde) geboren. Nach vierjährigem Besuch der Harkort-Schule I in Marl trat ich 1954 in das Albert-Schweitzer-Gymnasium in Marl ein und legte dort im Februar 1963 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1963 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Marburg. Dort legte ich im Mai 1965 das Diplomchemiker-Vorexamen ab.

Im September 1965 wechselte ich zur Universität München. Dort legte ich im Juli 1967 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit Oktober 1967 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Ab Mai 1968 war ich wissenschaftliche Hilfskraft und seit Oktober 1969 verwalte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.